

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 30. November 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
O. v. DEINES und H. GRASSMANN-Berlin: Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung. (2. Oktober 1934.)	337
H. W. KOHLSCHÜTTER-Princeton: Über aktives Chrom-(3)-oxyd. Mit 2 Figuren im Text. (5. Oktober 1934.)	370
ERNST JENCKEL-Münster: Über die bei der Reduktion der Mischungen von Eisenoxyd mit einigen anderen Oxyden auftretenden Phasen. Mit 7 Figuren im Text. (28. September 1934.)	377
W. SCHRÖDER und H. SCHACKMANN-Aachen: Über die ternären Systeme Cerium(3)sulfat-Alkalisulfat-Wasser. I. Das ternäre System Cerium(3)sulfat-Kaliumsulfat-Wasser. Mit 8 Figuren im Text. (7. Oktober 1934.)	389
R. SCHOLDER und R. PÄTSCH-Halle a. S.: Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. VIII. Über Chromite. (7. Oktober 1934.)	411

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- A. HANTZSCH: Über die Konstitution der Unterphosphorsäure. (30. Oktober 1934.)
- H. KITTEL: Aktive Oxyde. 82. Mitteilung. Die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Gemische von $\text{CdO/Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO/Fe}_2\text{O}_3$ während ihrer chemischen Vereinigung. (1. November 1934.)
- G. WATT und W. FERNELIUS: Metallsalze des Diazoaminobenzols. (1. November 1934.)
- O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE: Revision des Atomgewichtes des Tantals. Analyse des Tantalpentabromids. (3. November 1934.)
- O. RUFF und G. MILTSCHITZKY: Das Kohlenoxyfluorid COF_2 . (4. November 1934.)
- F. SAUERWALD und H. GROSS: Über die praktische Unterscheidung von Ausscheidungs- und Martensithärtung. (7. November 1934.)
- F. ROLL und W. PULEWKA: Beitrag zur Entstehung der Reiboxydation. (1. November 1934.)
- M. A. PORTNOW und B. B. WASSILIEW: II. Die Ammoniakate von Calcium- und Bariumnitraten. (8. November 1934.)
- W. G. LOWE und D. J. BROWN: Kinetik der Oxydation von Salpetrigsäure durch Chlor- und Bromsäure. (12. November 1934.)
- G. TAMMANN und W. MÜLLER: Versuche das Antimon in den glasartig amorphen Zustand überzuführen. (13. November 1934.)
- E. GRUNER: Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. VIII. Die Gültigkeit der HÜTTIG'schen Gleichung bei Permutiten. (14. November 1934.)
- G. TAMMANN und K. L. DREYER: Zur Korrosion der gekupferten Stähle. (15. November 1934.)
- H. J. BORN und R. MUMBRAUER: Eine einfache Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide. (16. November 1934.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 220, Heft 4

30. November 1934

Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung

Von O. v. DEINES und H. GRASSMANN

Versuchsteil

I. Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung

Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 sind bisher meist in der Weise gemacht worden, daß man die Zusammensetzung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit untersuchte, die in der bekannten Weise durch nacheinanderfolgendes Sättigen von Wasser mit SO_2 und H_2S oder durch Zusammenfließenlassen von wäßrigen Lösungen der beiden Gase hergestellt wird. Weil bei der angegebenen Arbeitsweise das Konzentrationsverhältnis beider Gase sich während der Versuchsdauer von ∞ bis etwa 1 ändert und stets ein Gas zeitweise in großem Überschuß vorhanden ist, hat man schließlich eine hauptsächlich Tetra- und Pentathionsäure enthaltende Lösung vor sich, deren Zusammensetzung einen sicheren Rückschluß auf die Bildungsreaktionen der Polythionsäuren nicht zuläßt. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit von den Konzentrationsverhältnissen der eingeleiteten Gase wurde schon von H. DEBUS¹⁾ erkannt. Er erhielt durch Variieren der Gasmengen und der Art des Einleitens (z. B. Einleiten mit längeren Pausen, oder abwechselndes Einleiten) Lösungen, bei denen das Verhältnis von Pentathionsäure zu Tetrathionsäure zwischen 1:6 und 5:6 schwankte. Bei den neueren Untersuchungen²⁾ nahm man gemessene Mengen der Ausgangsstoffe. Da man aber trotzdem einen jeweiligen Überschuß von SO_2 und H_2S nicht vermied, erhielt man ähnlich zusammengesetzte Lösungen. Daher lag den theore-

¹⁾ H. DEBUS, Lieb. Ann. 244 (1888), 76.

²⁾ Z. B.: E. HEINZE, Journ. prakt. Chem. 99 (1919), 109; E. H. RIESENFELD u. W. FELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 225; F. FÖRSTER u. A. HORNIC, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 86; F. FÖRSTER u. E. TH. MOMMSEN, Ber. 57 (1924), 258; H. BASSET u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. (1927), 1401.

tischen Betrachtungen das alte, schwierig zu deutende Herstellungsverfahren der WACKENRODER'schen Flüssigkeit zugrunde.

Wir haben nun die Versuchsbedingungen abgeändert, indem wir die im Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2:1$ und $1:2$ trocken gemischten Gase¹⁾ bei verschiedenen Temperaturen gleichzeitig in langsamem Strom in Wasser einleiteten, so daß dauernd eine annähernd bestimmte Konzentration beider Gase vorhanden war, und untersuchten dann die erhaltene Lösung.

Versuchsanordnung: Als Reaktionsgefäß diente ein starkwandiger 500 cm³-Kolben mit Gummistopfen, durch den ein bis nahe an den Boden des Kolbens reichendes Einleitungs- und ein kurzes Ableitungsrohr geführt war. Im Kolben befand sich bei jedem Versuch eine Wassermenge von 300 cm³. Sie wurde vor Beginn des Versuchs auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht, die dann während des Einleitens durch Schütteln des Kolbens in einem Temperaturbad auf $\pm 0,5^\circ$ konstant gehalten wurde. Durch das Einleitungsrohr wurden die mittels CaO bzw. H_2SO_4 konz. getrockneten Gase, H_2S und SO_2 , die getrennt zwei Strömungsmesser und gemeinsam eine v-förmige Mischdüse durchliefen, eingeleitet. Die Verbindung zwischen Mischdüse und Einleitungsrohr wurde erst hergestellt, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt waren. Eingeleitet wurde im allgemeinen 8 Min. lang, und zwar betrugen die Strömungsgeschwindigkeiten bei einer Versuchsreihe mit dem Gasverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2:1$ 0,14 Liter/Min. H_2S und 0,07 Liter/Min. SO_2 . Bei einer anderen Versuchsreihe mit dem Gasverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1:2$ waren die Strömungsgeschwindigkeiten umgekehrt. Nur bei den Versuchen, die bei 100° gemacht wurden, wurde das Gasgemisch längere Zeit (40 Min.) eingeleitet, weil sonst ein zu kleiner Teil der Gase in Lösung ging, und die erhaltene Polythionsäuremenge zu gering für die Analyse war. Die nicht in Reaktion gegangenen, gelösten Gase wurden im Vakuum bei 40° entfernt. Das Einleitungsrohr war dabei durch eine Kapillare ersetzt worden, durch die N_2 einströmte. Nachdem im Vakuum annähernd immer die gleiche Wassermenge von 50 cm³ abdestilliert war, waren nicht in Reaktion getretene Gase ver-

¹⁾ Das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2:1$ haben wir gewählt, weil es der einzig möglichen Gleichung $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, bei der aus der Reaktion zwischen beiden Gasen in wäßriger Lösung nur Schwefel und Wasser entsteht, entspricht. Wir betrachten diese Gleichung als die Bruttogleichung der WACKENRODER'schen Reaktion. — Das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1:2$ dagegen entspricht den bisherigen Erfahrungen bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Lösung, bei der stets mit einem SO_2 -Überschuß gearbeitet wird.

schwunden. Es wurde dann in der Lösung S_5O_6'' , S_4O_6'' , S_2O_3'' und in einigen Fällen SO_4'' und S quantitativ bestimmt. Die Bestimmung der Polythionsäuren erfolgte nach der bekannten und allgemein angewandten Methode von KURTENACKER und GOLDBACH¹⁾.

Wir erhielten dabei die in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellten Ergebnisse:

Tabelle 1 ($H_2S : SO_2 = 2 : 1$)

Versuchs-Nr.	Temperatur °C	Verbrauch an cm ³ n/50-J für d. einzelnen Bestimm.				Berechnet ¹ / ₁₀ Millimole in der gesamten Reaktionslösung					Aus- geschied. Schwefel in Milli- molen
		100 cm ³ Lösung verbrauchen				S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	Ge- samt- Poly- thion- säure	S ₂ O ₃ ''	
		Für sich	+ Sul- fit	+Cya- nid	+ Sul- fid						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	20	0,1	36,2	18,0	35,8	0	0	18,2	18,2	0,1	—
2	40	0,3	39,3	19,6	39,3	0	0	19,5	19,5	0,3	531
3	70	0,3	40,0	20,0	40,2	0	0	19,9	19,9	0,3	—
4	75	0,6	20,8	11,8	—	—	2,8	8,7	11,5	0,6	—
5	80	0,7	21,0	12,8	25,6	0	4,6	6,9	11,5	0,7	—
6	90	0,6	11,7	7,8	—	—	3,9	3,6	7,5	0,6	—
7 ²⁾	100	0,1	4,4	3,0	5,9	0	1,6	1,4	3,0	0,1	—

¹⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 177. Bei dieser Methode wird durch Titration mit J-Lösung zunächst das vorhandene S_2O_3'' und SO_3'' bestimmt, dann werden die Polythionsäuren durch verschiedene Eingriffe zerlegt, wobei neues Thiosulfat entsteht. Da die einzelnen Polythionsäuren dabei verschiedene Molzahlen Thiosulfat liefern, lassen sich ihre Mengen durch Kombination der Jodzahlen berechnen. — Bei den Titrationen machte anfangs der in den Lösungen suspendierte, fein verteilte Schwefel, der sehr schwer zu entfernen ist, Schwierigkeiten. Da der Schwefel mit dem zur Zersetzung der Polythionsäuren zugegebenen Sulfit ebenfalls Thiosulfat bildete, kamen zunächst bei der Berechnung der Resultate für S_5O_6'' zu hohe, für S_4O_6'' zu niedrige Werte heraus. Den Fehler konnten wir nach vielen vergeblichen Versuchen, den Schwefel durch Elektrolytzusätze zu entfernen, dadurch beseitigen, daß wir die Lösung, nachdem die Hauptmenge S mit $LaCl_3$ entfernt war, gründlich mit Zinkcarbonat schüttelten. Das voluminöse Carbonat hatte dann den S adsorbiert und das Filtrat war klar. Die so behandelten Analysenlösungen ergaben einwandfreie Resultate. Sie waren gleichzeitig neutralisiert worden, so daß sich Neutralisation für die Einzelbestimmungen erübrigte, und Zersetzung durch Alkaliüberschuß nicht zu befürchten war. Außerdem werden so etwa noch vorhandene Spuren H_2S entfernt. Von der im Meßkolben aufgefüllten Lösung wurden nun gleiche Mengen für die Bestimmung der Jodzahlen und für die gravimetrische SO_4'' -Bestimmung entnommen.

²⁾ Bei diesem Versuch wurde 40 Minuten lang eingeleitet gegenüber sonst 8 Minuten. Die angegebenen Zahlen sind durch Division mit 5 aus den eigentlichen Analysenwerten erhalten.

Tabelle 2 ($\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2$)

Versuchs-Nr.	Temperatur °C	Verbrauch an cm ³ n/50-J für d. einzelnen Bestimm.				Berechnet ¹ / ₁₀ Millimole in der gesamten Reaktionslösung					Aus- geschied. Schwefel in Milli- molen
		100 cm ³ Lösung verbrauchen				S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	Ge- samt- Poly- thion- säure	S ₂ O ₃ ''	
		Für sich	+ Sul- fit	+Cya- nid	+ Sul- fid						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	40	0,2	40,2	20,1	—	—	0	20,0	20,0	0,2	375
9	70	0,7	43,6	22,1	44,0	0	0,6	21,5	22,1	0,7	—
10 ¹⁾	100	0,2	6,2	4,2	8,5	0	2,2	1,9	4,1	0,2	—

Die Versuchsergebnisse der Tabellen 1 und 2 sind mit den Gasverhältnissen $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2 : 1$ und $1 : 2$ erhalten worden. Die Spalten 7 und 9 beider Tabellen zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur bei der von uns angegebenen Herstellungsweise der WACKENRODER'schen Flüssigkeit von allen Polythionsäuren nur Pentathionsäure entsteht. Erst von 70° ab aufwärts macht sich Tetrathionsäure bemerkbar. Gleichzeitig beginnt Pentathionsäure abzunehmen; das bedeutet, daß aus ihr Tetrathionsäure entsteht (Versuche 3 und 4 der Tabelle 1, Spalte 8 und 9). Bei weiter gesteigerter Temperatur entstehen beide Säuren in etwa gleicher, aber wegen der nun geringen Löslichkeit von H_2S und SO_2 nur in kleiner Menge. Trithionsäure²⁾ wurde nicht gefunden (Spalte 7), dagegen stets Thioschwefelsäure (Spalte 11) in Übereinstimmung mit dem Befunde anderer Autoren. Schwefelsäure tritt in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit gewöhnlich nur in Spuren auf. Bei allen Versuchen, die unter Vermeidung der Luftoxydation in einer N_2 -Atmosphäre gemacht wurden, fanden wir sie nicht. Bei Temperaturen über 40° bestand jedoch die Möglichkeit, daß H_2SO_4 infolge der Zersetzung von Polythionsäuren erschien. Aber die Fällungen mit BaCl_2 waren so gering, daß sie vernachlässigt werden konnten, sie blieben aus, wenn Luftzutritt vermieden wurde. Schwefel bzw. Hydropolysulfid wurde bei unseren Versuchen ebenso wie bei der üblichen Herstellungsweise der WACKENRODER'schen Flüssigkeit in sehr großer Menge gebildet, und zwar

¹⁾ Vgl. Fußnote 2 S. 339.

²⁾ Die nach der KURTENACKER-GOLDBACH'schen Methode für sie zu errechnenden Werte lagen unmittelbar bei 0. Bemerkenswert ist, daß Trithionsäure auch bei den Versuchen bei höherer Temperatur nicht auftrat. Auch in der gewöhnlichen WACKENRODER'schen Flüssigkeit ist sie nur in Spuren vorhanden.

um so mehr, je mehr H_2S im Verhältnis zu SO_2 angewandt wurde (Spalte 12 beider Tabellen). Die zum Schwefel und Hydropolysulfid führenden Reaktionen finden also auch bei unserer Einleitungsmethode in bevorzugtem Maße statt¹⁾.

Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist die Feststellung der ausschließlichen Anwesenheit von Pentathionsäure und des Fehlens der sonst neben $\text{S}_5\text{O}_6''$ mindestens in gleicher Menge gefundenen Tetrathionsäure²⁾ in den bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lösungen. Wir führen diesen Unterschied auf das Nichtzustandekommen sekundärer Umsetzungen bei der von uns benutzten Versuchsanordnung zurück, bei der nicht durch zeitweiligen Gasüberschuß $\text{S}_5\text{O}_6''$ zu $\text{S}_4\text{O}_6''$ abgebaut werden kann. Oberhalb von 70° entsteht bei uns Tetrathionsäure offenbar durch Abbau der Pentathionsäure. Auffallend ist, daß der Abbau selbst bei 100° nur bis zum $\text{S}_4\text{O}_6''$ erfolgt, und auch nur teilweise. $\text{S}_3\text{O}_6''$ oder SO_4'' , die tiefgreifende Zersetzung anzeigen würden, entstehen nicht merklich.

II. Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 in alkalischer Lösung

Wir machten nun den Versuch, durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 in Natronlauge einen näheren Einblick in die WACKENRODER'sche Reaktion zu gewinnen: Während in rein wäßriger Lösung durch die Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 fast nur Pentathionsäure entstanden war, blieb die Reaktion in den alkalischen Lösungen auf der Thiosulfatstufe stehen, wenn das Einleiten nur bis zur Neutralität der Lösung erfolgte. Meist erhielt man reine Thiosulfatlösungen, bisweilen aber auch Gemische von Thiosulfat mit Sulfit und wenig Trithionat. Die Zusammensetzung hing, wie sich ergab, von dem Mischungsverhältnis der Gase ab. Wir untersuchten diese Abhängigkeit quantitativ und entwickelten auf Grund der Ergebnisse eine Methode zur Darstellung reiner Thiosulfate.

Dazu leiteten wir in 4-Natronlauge unter Rühren H_2S und SO_2 in verschiedenen Verhältnissen ($\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2,5$ bis $1 : 0,8$) ein, und zwar solange, bis die Lösungen gerade neutral gegen Lackmus reagierten. Beide Gase durchliefen dabei Strömungsmesser und getrennte Einleitungsröhren. Die Lösung färbte sich beim Einleiten allmählich gelb. In der Nähe des Neutralpunktes begann die gelbe

¹⁾ Eine Schwefelbilanz aufzustellen, erschien für unser Ziel zwecklos, zumal stets ein Teil der eingeleiteten Gase entwich, ohne in Reaktion gegangen zu sein.

²⁾ R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 1, S. 543.

Farbe wieder zu verschwinden. Die Lösung nahm dann kein H_2S mehr auf. Sobald sie ganz farblos geworden war, reagierte sie gegen Lackmus neutral. Freier Schwefel trat erst gegen Ende des Einleitens in feiner Verteilung in der Nähe der Einleitungsröhren auf, verschwand aber bei kräftigem Rühren fortlaufend wieder bis auf Spuren, die sich nachher leicht abfiltrieren ließen¹⁾. Ein Teil der im Vakuum von nicht in Reaktion getretenen Gasen befreiten und aufgefüllten Lösung wurde quantitativ analysiert und $\text{S}_2\text{O}_3''$, SO_3'' , $\text{S}_3\text{O}_6''$ nach KURTENACKER und GOLDBACH (l. c.) bestimmt²⁾. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Versuchs-Nr.	Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$	Strömungs- geschwin- digkeit Liter/Min.		Verbrauch an cm^3 n/10-J pro 10 cm^3 Lösung			Millimole in der gesamten Lösung			Gesamtschwefel in der Lösung Millimole	
		H_2S	SO_2	a) Lö- sung un- mittel- bar	b) mit CH_2O und Essig- säure	c) nach Koch. mit Soda	$\text{S}_2\text{O}_3''$	SO_3''	$\text{S}_3\text{O}_6''$	aus Spalte 8—10 ber.	nach Oxyda- tion gef.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1: 2,5	0,08	0,20	31,8	11,2	12,0	11,2	10,3	1,6	37,5	37,7
2	1: 1,8	0,09	0,16	16,1	13,1	13,1	13,1	1,5	0,0	28,7	28,7
3	1: 1,4	0,12	0,17	23,8	21,9	21,9	21,9	1,0	0,0	44,8	45,0
4	1: 0,8	0,15	0,12	23,0	22,8	22,8	22,8	0,1	0,0	45,7	45,8

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß beim Einleiten von H_2S und SO_2 in alkalische Lösung beim Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 1:2,5$ fast in gleichen Mengen Thiosulfat, Sulfit und eine erhebliche Menge Trithionat entsteht³⁾. Selbst beim Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 1:1,8$ entsteht noch mehr als 10% Sulfit. Erst mit fortschreitender Änderung des Verhältnisses zugunsten von H_2S verschwindet $\text{S}_3\text{O}_6''$ ganz und SO_3'' nimmt rasch ab, so daß es beim Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 1:0,8$

¹⁾ Der vorübergehend in der Nähe des Neutralpunkts erscheinende Schwefel entsteht durch Reaktion von H_2S mit örtlich vorhandenem sauren Sulfit und verschwindet wieder, indem er mit noch vorhandenem Sulfid Polysulfid bildet, wie die Gelbfärbung der Lösung anzeigt.

²⁾ Das Entstehen höherer Polythionate in alkalischer Lösung war nicht zu erwarten nach A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 363. Nur wenn beim Einleiten der Neutralitätspunkt überschritten wurde, war $\text{S}_4\text{O}_6''$ in Spuren nachweisbar.

³⁾ Trithionat entsteht bekanntlich durch die Einwirkung von H_2SO_3 auf schon gebildetes Thiosulfat. Verringert man die HSO_3' -Konzentration, so wird die Trithionatbildung erschwert bzw. unmöglich gemacht.

fast ganz verschwunden ist. Dafür nimmt die Ausbeute an $\text{S}_2\text{O}_3''$ zu, so daß fast nur Thiosulfat entsteht. Zur Erreichung gleicher Ausbeute an Thiosulfat wie bei der Thiosulfatbildung aus Hydrosulfid und Bisulfit ist bei uns im stöchiometrischen Verhältnis zu SO_2 mehr H_2S erforderlich. Jedoch geht stöchiometrisch nicht mehr H_2S als dort in die Reaktion ein, wie sich aus der fast quantitativen Umwandlung der NaOH in Thiosulfat ergibt¹⁾.

Einen anderen Teil des Filtrates dampften wir ein und ließen auskristallisieren. Das aus Versuch 3, Tabelle 3 erhaltene Thiosulfat ist bereits zu 99% rein, und das nach Versuch 4 hergestellte Salz ist völlig rein. Das Verfahren kann also zur Herstellung reiner Thiosulfate benutzt werden.

Präparative Versuche

Darstellung von reinem Natriumthiosulfat: In einem Kolben werden 30 g NaOH in $200 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ gelöst und H_2S und SO_2 in kräftigem Strom so eingeleitet, daß der H_2S -Strom ein wenig stärker ist als der SO_2 -Strom. Man kann dabei die Gase ungetrocknet verwenden, sie brauchen nicht gemischt, sondern können einzeln eingeleitet werden. Statt der Strömungsmesser braucht man nur Waschflaschen von gleichen Abmessungen einzuschalten und das Verhältnis der Blasen Zahl in ihnen abzuschätzen. Wenn gegen Ende des Versuchs freier Schwefel auftritt, muß der Kolben kräftig umgeschwenkt werden, wobei S meist vollständig wieder in Lösung geht. Jetzt kann der H_2S -Strom abgestellt werden. Sobald die vorher gelbe Lösung farblos wird und Lackmus neutrale Reaktion anzeigt, ist auch mit dem Einleiten von SO_2 aufzuhören. Die Lösung wird, wenn nötig, filtriert, unter Rühren weitgehend eingedampft und zum Kristallisieren hingestellt. Ausbeute etwa 180 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ²⁾. Die Dar-

¹⁾ Nimmt man das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 2$, wie bei der Thiosulfatbildung aus Hydrosulfid und Bisulfit, so macht sogleich bei der Bildung der sauren Salze HSO_3' aus dem Hydrosulfid H_2S frei, so daß eine Lösung entsteht, die einen Bisulfitüberschuß enthält. Die Entstehung von Bisulfit über das molekulare Verhältnis $\text{HS}' : \text{HSO}_3' = 1 : 2$ hinaus, können wir, wie der Versuch 2, 3, 4 zeigt, nur durch einen anfänglichen Überschuß von H_2S verhindern. Später entweicht überschüssiger H_2S , besonders gegen Ende der Reaktion, in Blasen aus der Lösung. Man kann dann den H_2S -Strom abstellen, ohne daß das Ergebnis ein anderes wird.

²⁾ Die Methode hat vor ähnlichen Verfahren den Vorzug, daß keinerlei Wägungen gemacht werden müssen, und das Ende der Reaktion einfach am Farbwechsel der Lösung zu erkennen ist.

stellung anderer Thiosulfate kann entsprechend erfolgen. Von den Erdalkalithiosulfaten läßt sich z. B. das Calciumsalz auf diese Weise bequem herstellen. Man geht dazu von einer Aufschwemmung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus, die man durch Ablöschen von CaO mit viel Wasser hergestellt hat. Das Hydroxyd hält man während des Einleitens durch gutes Rühren in Suspension. Es verschwindet allmählich, und das Ende der Reaktion ist da, wenn die Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Nach Filtration und Einengen in bekannter Weise erhält man das Ca-Salz.

III. Einwirkung von H_2S und SO_2 auf Thiosulfate

Bei den Versuchen im Teil II hatten wir die Beobachtung gemacht, daß Spuren Tetrathionat auftraten, sobald wir das Einleiten von H_2S und SO_2 in NaOH über den Neutralpunkt der Lösung hinaus fortsetzten (vgl. Anm. 2 S. 342). Leiteten wir beide Gase genügend lange ein, so verschwand in der jetzt schwach sauren und von Schwefel immer mehr getrübten Lösung das Thiosulfat allmählich und die Lösung enthielt schließlich nur Tetra- und etwas Pentathionat. Wir hatten also Thiosulfat vollständig in Polythionat übergeführt.

Da in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit stets Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt der Polythionsäurebildung angenommen wird, so sollte man auch hier entsprechend den Ergebnissen im Teil I vorwiegend Pentathionatbildung erwarten. Aber in der nur schwach sauren Lösung und vor allem in Gegenwart von viel $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ und SO_2 ist Pentathionat wenig beständig und wird, wie bekannt, weitgehend zu Tetrathionat und Schwefel abgebaut, so daß man hauptsächlich Tetrathionat erhält. Die Polythionat erzeugenden Vorgänge müssen hier durchaus die gleichen wie in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit sein. Über die Art dieser Vorgänge waren zunächst zwei ganz verschiedene Vorstellungen möglich:

Nach HERTLEIN, RASCHIG u. a.¹⁾ wirkt SO_2 auf Alkalithiosulfat unter Polythionatbildung ein nach:



Da wir nun beim gleichzeitigen Einleiten von SO_2 und H_2S Thiosulfat wenig Trithionat, hauptsächlich aber Tetra- und Pentathionatlösungen erhielten, schien es zunächst möglich, daß intermediär ent-

¹⁾ H. HERTLEIN, Z. phys. Chem. 19 (1896), 287; F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, 1924, S. 295; A. KURTENACKER u. A. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 367.

stehendes Trithionat zu Tetra- und Pentathionat aufgeschwefelt wird, und zwar durch naszierenden Schwefel aus der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 . Der Frage, ob eine rasche Aufschwefelung von $\text{S}_3\text{O}_6''$, wie sie bei unseren Versuchen vor sich gegangen sein müßte, überhaupt möglich ist, legten wir große Bedeutung bei, weil nach BASSET und DURRANT¹⁾ in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit die Trithionsäure die primär gebildete Polythionsäure ist, der durch Aufschwefelung die Tetra- und Pentathionsäure ihre Entstehung verdanken sollen. Andererseits war die Möglichkeit der Polythionatbildung durch Reaktion von Thiosulfat mit einem hypothetischen labilen Zwischenprodukt²⁾ der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 gegeben. Es wurde nun versucht, die Polythionatbildung zu klären:

1. Wir stellten Thiosulfatlösungen nach der im Teil II beschriebenen Methode her und setzten das Einleiten der Gase über den Neutralpunkt hinaus fort, wobei viel S ausfiel, und die Azidität der Lösung zunahm. Es gelang bei einigen Versuchen aus 1 n-NaOH, abgesehen von ausgefallenem Schwefel, reine Tetra- und Pentathionatlösungen zu erhalten, bei anderen erhielt man Lösungen von Tetrathionat mit Trithionat und Thiosulfat gemischt. Wie bei der Bildung von Thiosulfat hing die Zusammensetzung der Lösung von der Wahl des Gasverhältnisses ab. Reine Tetra- und Pentathionatlösungen wurden nur dann erhalten, wenn während der Thiosulfatbildung, d. h. bis zur Erreichung des Neutralpunktes, mit dem für die Thiosulfatbildung erforderlichen Überschuß von H_2S gearbeitet wurde (Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ größer als 1:1)³⁾. Zur Umwandlung von Thiosulfat in Polythionat mußte das Verhältnis der Gase geändert und ein SO_2 -Überschuß angewandt werden ($\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ kleiner als 1:4). Die Polythionatbildung ging in der sauer gewordenen Reaktionslösung beim Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1:3$ überhaupt nicht merklich vonstatten, dagegen bei $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1:5$ verhältnismäßig schnell. Weitere Änderung des Verhältnisses zugunsten von SO_2 hatte keinen wesentlichen Einfluß.

Wir stellten folgenden quantitativen Versuch an:

¹⁾ l. c.

²⁾ Ein solches labiles Zwischenprodukt wird von allen Forschern für das Verständnis der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 als Arbeitshypothese herangezogen.

³⁾ Der Überschuß von H_2S im Anfang ergab nach dem Befund im Teil II SO_3'' -freie Lösung. Das war notwendig, weil SO_3'' bei dem nachfolgenden Umwandlungsprozeß von Thiosulfat in Tetra- und Pentathionat durch Abbau von Polythionat nach $\text{S}_5\text{O}_6'' + \text{SO}_3'' = \text{S}_4\text{O}_6'' + \text{S}_2\text{O}_3''$ und $\text{S}_4\text{O}_6'' + \text{SO}_3'' = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{S}_2\text{O}_3''$ störend wirkt.

In 100 cm³ einer 1-molaren Lösung aus Na₂S₂O₃, das pro Mol nur 0,004 Mol SO₃'' als Verunreinigung enthielt, wurde H₂S und SO₂ im Verhältnis 1:5 mit der Strömungsgeschwindigkeit 0,02 und 0,10 Liter/Min. 3 Stunden lang unter kräftigem Rühren eingeleitet. Nach Entfernung gelöster Gase im Vakuum, Filtrieren und Auffüllen der Reaktionsflüssigkeit wurde eine bestimmte Menge analysiert. Die Analyse ergab, auf die Gesamtmenge berechnet, folgenden Befund:

Tabelle 4

M i l l i m o l e							
Ausgangs- menge S ₂ O ₃ ''	S ₂ O ₃ ''	SO ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	Gesamt- Polythionat	ausgeschied. S
1	2	3	4	5	6	7	8
100	Spur	0	0	69,1	57,0	126,1	488

Nach 3 Stunden war also das Thiosulfat bis auf eine gerade noch nachweisbare Spur, die in Polythionatlösungen stets vorhanden ist, zu Tetra- und Pentathionat umgewandelt. S₃O₆'' war nicht vorhanden, dafür aber eine kleine Menge Sulfat, die bei diesem Versuch nicht bestimmt wurde. S₄O₆'' und S₅O₆'' waren, wie die stark saure Reaktion der Lösung anzeigte, z. T. als freie Säuren da. Um in den Verlauf dieser Umbildung des Thiosulfats Einblick zu erhalten, haben wir den Versuch mehrmals abgebrochen, als die Umsetzung des Thiosulfats noch nicht vollständig war. Dazu stellten wir Lösungen von etwa 50 Millimolen Na₂S₂O₃ in 100 cm³ H₂O her und leiteten wie im vorigen Versuch die Gase ein. Einen Versuch brachen wir nach 30 Min., einen zweiten nach 35 Min. und einen dritten nach 90 Min. ab. Wir erhielten die in Tabelle 5 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 5

Versuchs-Nr.	Eingeleitet		Gefundene Millimole							S ₂ O ₃ '' verbraucht		Polythionat entstanden
	in Milli- mole S ₂ O ₃ ''	Min.	S ₂ O ₃ ''	SO ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	SO ₄ ''	2H	Milli- mole	Prozent der Ausgangs- menge	Millimole
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	49,6	30	26,4	0	7,2	13,6	3,2	0,6	0,1	23,2	46,8	24,0
2	49,6	35	27,6	0	5,2	13,6	4,2	0,8	0,1	22,0	44,4	23,0
3	48,8	90	0,8	0	1,8	26,1	18,9	1,9	0,2	48,0	98,3	46,8
4	49,5	300	Spur	0	0	29,9	38,5	4,9	22,8	49,5	100	68,4

Im Gegensatz zu den Versuchen in wäßriger Lösung fällt bei diesem Einleiten in Thiosulfat auf, daß S_4O_6'' gegenüber S_5O_6'' im Überschuß ist. Das überwiegende S_4O_6'' läßt sich, wie wir nachher zeigen werden, präparativ zur Gewinnung von Tetrathionaten ausnutzen, zumal bei der geringen Azidität solcher Lösungen und bei Gegenwart von SO_2 Pentathionat zu Tetrathionat und Schwefel abgebaut wird, und Trithionat in saurer Lösung allmählich in S_2O_3'' und SO_4'' zerfällt. Die Menge der auftretenden Säure ist zunächst gering (Versuch 1, 2) und steigt erst stärker an, wenn alles S_2O_3'' verbraucht ist. Damit beginnt auch der Anstieg des S_5O_6'' .

Besonders auffällig ist, daß hier S_3O_6'' erscheint, während es beim Einleiten von H_2S und SO_2 in wäßrige Lösung vollständig fehlt. Trotzdem ist es nicht verwunderlich, denn wir behandeln Thiosulfatlösungen mit SO_2 , wobei, wie bekannt ist, Trithionat entsteht¹⁾. Die Trithionatbildung ist aber nur eine nebenher verlaufende Teilreaktion, denn wir finden mit zunehmender H-Ionenkonzentration zunehmende Mengen von SO_4'' (Spalte 9), die der Größenordnung nach nur aus dem Trithionatzerfall stammen können, der in saurer Lösung mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von S_2O_3'' und SO_4'' verläuft.

2. Jetzt ist die Frage zu entscheiden, ob etwa Trithionat aufgeschwefelt wird. Setzt man einer Trithionatlösung feinverteilten Schwefel zu, so findet in der Zeit, in der bei unserem Versuch die Polythionatbildung aus Thiosulfat vor sich geht, keine Aufschwefelung statt. Auch aus dem Pentathionatzerfall in schwach saurer Lösung entstehender Schwefel (nach: $S_5O_6'' = S_4O_6'' + S$) wirkt auf Trithionat nicht aufschwefelnd. Zu diesem Zweck blieb eine Lösung von 3,8 Millimol Pentathionsäure und 15,2 Millimol Kaliumtrithionat in 50 cm³ H_2O 24 Stunden stehen und wurde dann analysiert. Gefunden wurden 1,9 Millimole S_5O_6'' , 10,3 Millimole S_3O_6'' und 2,8 Millimole S_4O_6'' . In dieser verhältnismäßig langen Zeit hatte also nur ein Teil der Pentathionsäure reagiert, vom Trithionat war ein weit größerer Anteil durch Zerfall als etwa durch Aufschwefelung verbraucht worden. Eine schnell verlaufende Umsetzung von Trithionat zu Tetrathionat durch aus H_2S und SO_2 entstehende Pentathionsäure ist also nicht möglich. Auch sind die Wechselwirkungen zwischen den Polythionsäuren langsam verlaufende Vorgänge.

¹⁾ F. FÖRSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 161: $S_2O_3'' + 4HSO_3' + 2H^+ = 2S_3O_6'' + 3H_2O$.

3. Nun war es noch möglich, daß aus dem Thiosulfat erst Trithionat gebildet und dieses dann beim gleichzeitigen Einleiten von H_2S und SO_2 in höhere Polythionate umgewandelt wird. Um dies zu klären, setzten wir folgenden Versuch an:

Etwa 7 g eines schwach SO_4'' - und $\text{S}_4\text{O}_6''$ -haltigen Kaliumtrithionats wurden in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ gelöst (Lösung 0,5 molar). Ein Teil der Lösung wurde sofort, die Hauptmenge nach 35 Min. langem Einleiten von H_2S und SO_2 im Verhältnis 1:5 und Absaugen der freien Gase analysiert. Auf die Gesamtmenge umgerechnet, ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 6

Ver- suchs- Nr.	Analyse	M i l l i m o l e						
		$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	SO_3''	SO_4''	2H^+
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 {	Vor dem Einleiten	27,8	0,4	0	0	0	1,1	0
	Nach dem Einleiten	27,0	10,7	0,3	0,1	0	1,7	9,6
2 {	Vor dem Einleiten	25,0	0,3	0	0	0	1,0	0
	Nach dem Einleiten	23,8	12,0	0,7	0,2	0	1,9	10,5

Bei diesen Versuchen hat die Trithionatmenge nur wenig abgenommen, und zwar, wie die starke SO_4'' -Bildung zeigt, vorwiegend durch Zersetzung (Spalte 3 und 8), $\text{S}_4\text{O}_6''$ und $\text{S}_5\text{O}_6''$ sind überwiegend als freie Säuren entstanden (Spalte 9). Es hat also keine nennenswerte Aufschwefelung stattgefunden.

Da nach diesen Versuchen eine schnelle Umwandlung von Trithionat etwa durch Aufschwefelung in höhere Polythionate nicht in Frage kommt, bleibt zur Erklärung der Thiosulfatumwandlung in Polythionate nur die Reaktion des Thiosulfats mit einem labilen Zwischenprodukt der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 übrig. Gelingt es nachzuweisen, daß ein solches, hypothetisch schon längst gefordertes¹⁾ Zwischenprodukt existiert, so ist damit ein Weg für die Bildung der Polythionate gezeigt. Bevor wir jedoch im Teil IV auf das Zwischenprodukt selbst eingehen, wollen wir eine präparative Anwendung der Reaktion von H_2S und SO_2 mit Thiosulfat beschreiben.

¹⁾ Vgl. z. B. F. FÖRSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 67.

Präparative Versuche¹⁾

Calciumtetrathionat: Dieses Salz war bisher nicht bekannt und deshalb von besonderem Interesse, weil bisher überhaupt noch keine Calciumpolythionate dargestellt waren. Es gelang uns, die bisher unbekannte Verbindung $\text{CaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einfacher und ergiebiger Weise herzustellen. Sie erwies sich als ein Körper von interessanten Löslichkeitseigenschaften, da es sich bei den Herstellungsversuchen herausstellte, daß das Salz alkohollöslich war. Wir arbeiteten folgende Vorschrift zur Darstellung des Calciumtetrathionats aus:

Vorschrift: 50 g CaO werden abgelöscht und mit 200 cm³ H_2O in einem $\frac{1}{2}$ Literkolben aufgeschlämmt. In die Aufschlämmung wird unter kräftiger Rührung etwa 1 Liter/Min. H_2S und 0,5 Liter/Min. SO_2 bis zur Neutralisation eingeleitet, wobei Calciumthiosulfat gebildet wird. Sodann wird das Verhältnis der Gase auf 0,1 Liter/Min. H_2S und 0,5 Liter/Min. SO_2 geändert und solange eingeleitet, bis eine vom Schwefel abfiltrierte und im Vakuum von gelösten Gasen befreite Probe mit HgNO_3 fast rein gelbe Fällung ergibt (Dauer etwa 10 Stunden). Nun wird der im Laufe des Einleitens abgeschiedene Schwefel abgesaugt und das Filtrat bei 40° unter Wasserstrahlvakuum annähernd bis zur Trockne eingedampft. Die Salzmasse wird auf der Nutsche und später auf einem Tonteller möglichst gut abgepreßt. Darauf wird sie in wenig trockenem Alkohol (etwa 100 cm³) gelöst, wobei etwas Calciumsulfat zurückbleibt, das abfiltriert werden muß. Die Lösung wird nun in 500 cm³ trockenen Äther langsam eingegossen, wobei Calciumtetrathionat²⁾ als weißes, fein kristallines Pulver ausfällt, das abgesaugt, mit wenig Alkohol/Äther und darauf mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Paraffinöl von Äther befreit wird. Ausbeute etwa 70 g.

Analyse: Das Verhältnis S : Ca war 3,98 : 1, d. h. es lag Tetrathionat vor. Aus der Differenz der Prozentzahlen von S und Ca gegenüber den theoretischen von CaS_4O_6 ergab sich ein Kristallwassergehalt von 2 Mol. H_2O .

$\text{CaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. S	42,70%	Ca	13,34%
	Gef. S	42,56%	Ca	13,36%

¹⁾ Es sind hier nur einige Beispiele angeführt. Die Methoden lassen sich auch auf zahlreiche andere Verbindungen ausdehnen, deren Darstellung hier nicht aufgeführt wird.

²⁾ Es entsteht beim Einleiten auch Pentathionat, aber wegen der abbauenden Wirkung des SO_3'' auf $\text{S}_5\text{O}_6''$ nur wenig; es zerfällt bei der geringen Azidität der präparativ aufgearbeiteten Lösung nachher vollständig.

Calciumtetrathionat kristallisiert also ebenso wie das entsprechende Bariumsalz mit 2 Molekülen Wasser. Es ist wie alle Tetrathionate leicht löslich in Wasser. Im Gegensatz zum Barium- und Strontiumsalz (und auch zu den Alkalithionaten) ist es auch in Alkohol und Aceton löslich und stellt mit dieser Eigenschaft die Verbindung zu den Schwermetallpolythionaten her. Von diesen unterscheidet es sich aber durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit: Seine Lösungen zeigen nach mehreren Tagen noch keine merkliche Zersetzung; in feuchtem Zustande aufbewahrtes Salz ebenfalls nicht. Vollständig trockenes, nach der obigen Vorschrift hergestelltes $\text{CaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war bei Aufbewahrung in Flaschen mit einfachem Korkstopfen nach 10 Monaten noch unzersetzt.

Eisenpentathionat: Eisenpolythionate waren bisher nur in Lösung und im Gemisch mit anderen Stoffen bekannt¹⁾. Wir versuchten daher, festes Ferrotetrathionat nach unserer Methode darzustellen. Die Versuche führten uns zur Darstellung von Ferropentathionat mit gleichzeitigem Nachweis der Existenz von sauren Ferropolythionaten.

Wir gingen vom Eisenoxydhydrat aus, das aus 50 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der üblichen Weise durch Fällen mit NH_3 und wiederholtes Dekantieren bis zur Elektrolytfreiheit hergestellt wurde²⁾. Das Einleiten von H_2S und SO_2 wurde wie beim Calciumtetrathionat vorgenommen. Aber erst nach 4 Stunden war die braune Färbung völlig der durch Schwefelausscheidung hervorgerufenen, gelblichweißen Färbung gewichen. Die Lösung war stark sauer, gab aber noch schwarzbraune Hg-Reaktionen. Jetzt änderten wir das Gasverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ von 2:1 auf 1:5, bis die Hg-Reaktion nach Entfernung der gelösten Gase gelb war. Die Lösung wurde ebenso, wie bei CaS_4O_6 beschrieben, weiter verarbeitet, da Eisenpolythionat wie andere Schwermetallpolythionate alkohollöslich sein mußte. Das beim Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum erhaltene Rohsalz³⁾ löste sich bis auf einen geringen

¹⁾ J. FORDOS u. A. GELIS [Journ. Pharm. et Chem. 4 (1842), 333] haben einst eine Lösung hergestellt, die u. a. Salze des FeS_4O_6 enthielt.

²⁾ Die Herstellung durfte nicht zu lange dauern, damit nicht die Umsetzung mit H_2S und SO_2 infolge Alterung des Hydroxydes erschwert wurde. Wir nahmen deshalb die Dekantation der Fe-Fällung in einem 5-Liter-Gefäß vor, wobei nach mehrfachem Dekantieren innerhalb einer Stunde ausreichende Reinheit des Hydroxyds erreicht wurde.

³⁾ Weitgehende Trocknung des Rohsalzes war noch wichtiger als bei dem Ca-Salz, da sonst beim Versuch der Umfällung aus alkoholischer Lösung das Polythionat auch bei Verwendung von sehr viel Äther in einer getrennt bleibenden, wäßrig alkoholischen Schicht gelöst blieb.

sulfathaltigen Rückstand in Alkohol. Aus der intensiv grünen alkoholischen Lösung konnte Fe-Polythionat als weißes, leicht grünstichiges Pulver mit Äther gefällt werden. Nach dem Waschen mit Äther und Entfernen des Äthers im Vakuumexsikkator über Paraffinöl wurde das Fe-Polythionat analysiert. Das Verhältnis S zu Fe war 5,81 : 1. Der hohe Schwefelgehalt zeigte an, daß entweder ein höheres Polythionat beigemischt oder z. T. saures Salz gebildet worden war. Das letztere war der Fall. Die Menge des sauren Salzes mußte sich daher durch Titration mit Alkali ermitteln lassen.

Wir versuchten zunächst mit Methylorange als Indikator zu titrieren, jedoch war kein einwandfreier Endpunkt zu erkennen. Potentiometrisch gemessen zeigte eine Lösung von 0,1 g des Salzes in 50 cm³ H₂O ein pH von 2,8, enthielt also mehr Säure als durch Hydrolyse allein hätte entstehen können. Im Verlauf der Titration zeigte sich aber keine Unstetigkeit der pH-Kurve vor dem Endpunkt der Hydroxydfällung. Bis dahin verlief die Kurve gleichmäßig langsam ansteigend, so daß eine Unterscheidung der von saurem Salz und von Hydrolyse herrührenden Säure nicht möglich war.

Schließlich erreichten wir die Bestimmung des Säuregehalts, indem wir in CO₂-freier Lösung gegen Phenolphthalein bis zur vollständigen Fällung des Fe titrierten, in einer gleichen Menge Fe gravimetrisch bestimmten, und die zur Fällung der berechneten Menge Fe theoretisch erforderliche Menge Lauge von der bei der Titration verbrauchten subtrahierten. Die Erkennung des Indikatorumschlags war trotz der Anwesenheit von braunem Hydroxyd recht gut, da es sich, besonders gegen Ende der Titration, nach dem Umschütteln immer rasch wieder absetzte. Daß ein merklicher Verbrauch von Lauge für die Reaktion von OH' mit Polythionation nicht auftrat, ging daraus hervor, daß nach Beendigung der Fe-Fällung die durch einen Tropfen Lauge gerötete Lösung minutenlang rot blieb.

Der Verbrauch an Lauge war 17,2% größer als zur Fe-Fällung nötig gewesen wäre. Da zur Neutralisation eines Mols Polythionsäure als zweibasische Säure ebensoviel Lauge erforderlich ist wie zur Fällung eines Mols Fe⁺⁺, mußten 17,2% des Salzes aus der sauren Verbindung bestehen. Aus dem Schwefelgehalt ergab sich für Pentathionat berechnet ein Anteil von 16,7% saurem Salz. Die Übereinstimmung war also so gut, daß das Salz mit Sicherheit als ein Ferropentathionat anzusprechen war, das zu 83% aus neutralem und zu 17% aus saurem Salz bestand¹⁾.

Wir versuchten dann, neutrales Fe-Pentathionat dadurch zu erhalten, daß wir die Gase nur so lange einleiteten, bis die Hg-Reaktion

¹⁾ Im Gegensatz zu den Versuchen mit Ca und Alkali war ganz überwiegend Pentathionat entstanden, weil die Umsetzung des schwach basischen Eisenhydroxyds so langsam erfolgte, daß gleichzeitig auftretende freie Säure den Abbau von S₅O₆'' zu S₄O₆ + S verhinderte.

braungelb war. Das wie oben gewonnene Salz zeigte das Verhältnis $S : Fe = 5,06 : 1$; der Laugeverbrauch war 7,2% höher als für neutrales Pentathionat berechnet wird. Da der S-Gehalt auf Pentathionat bezogen nur einem Säureanteil von 1,1% entsprach, mußte also in diesem Falle noch Tetrathionat beigemischt sein, und die Bildung von saurem Salz war nicht ganz vermieden worden.

Dann wollten wir reines saures Pentathionat herstellen und leiteten die Gase noch einige Stunden länger ein als zur Erreichung der gelben Hg-Reaktion erforderlich war. Die filtrierte Fe-Pentathionatlösung schied während des Eindampfens fortgesetzt S ab, so daß das erhaltene Rohsalz gelb gefärbt war. In der alkoholischen Lösung des Rohsalzes ging die S-Abscheidung weiter; bei Ätherzusatz fiel das Salz wieder stark S-haltig aus. Nach nochmaligem Umfällen war es weiß, aber die Analyse ergab jetzt ein Verhältnis $S : Fe$ von nur 4,06 : 1. Das ursprünglich vorhandene saure Pentathionat war also weitgehend zersetzt. Wiederholungen der Versuche hatten das gleiche negative Ergebnis¹⁾.

Es gelang also nicht, reines Ferrobipentathionat herzustellen, ebensowenig wie einheitlich neutrales Ferropentathionat. Wir konnten aber die Existenz der beiden Verbindungen im kristallisierten Zustand zeigen und ihre Eigenschaften feststellen: Sie sind weiße, in Wasser, Alkohol und Aceton leicht lösliche Salze. Das saure Salz ist in Lösung sehr zersetzlich.

Zinkpentathionat: Um zu prüfen, ob unsere Methode auch bei anderen Schwermetallen anwendbar ist, führten wir einen Versuch mit Zink aus. Wir gingen von ZnO gefällt aus, das wir in Wasser aufschlammten, und wählten als Zeitpunkt für die Umschaltung der Gasströme das erste Auftreten von Tetrathionat (Hg-Probe), da die restlose Umsetzung des Oxyds zum Thiosulfat wie beim Eisen erst in saurer Lösung erfolgte, in diesem Fall aber nicht an der Färbung zu erkennen war. Das aus der Lösung in gleicher Weise wie beim Eisen-Versuch gewonnene Salz zeigte das Verhältnis $S : Zn = 5,34 : 1$. Der Anteil an saurem Salz berechnet sich hieraus auf 6,9%, aus der Titration auf 6,5%. Es handelte sich also um ein Gemisch von 93% neutralem und 7% saurem Zinkpentathionat.

¹⁾ Im Vakuum unterhalb 30° konnte beim Einengen die Zersetzung verzögert werden, sie ging aber beim Lösen des Rohsalzes in Alkohol um so schneller vor sich.

IV. Das Zwischenprodukt der Reaktion von H_2S und SO_2

Bei den bisherigen Versuchen über die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 hatte kein Anzeichen auf die intermediäre Bildung einer Verbindung des zweiwertig positiven Schwefels schließen lassen. Da solche Verbindungen sehr unbeständig sind und höchstens mit Aldehyden verhältnismäßig beständige Verbindungen bilden, wie z. B. den Rongalit, lag der Gedanke nahe, Formaldehyd zum Versuch der Stabilisierung eines etwa auftretenden, unbeständigen Zwischenprodukts zu benutzen.

Als qualitativer Nachweis für das Auftreten einer Verbindung des zweiwertig positiven S kam vor allem die Reduktion von Indigo beim Erhitzen in saurer Lösung in Betracht.

Vorversuche bestätigten, daß weder H_2S noch SO_2 für sich allein diese Reduktion hervorrufen:

H_2S entfärbt zwar langsam Indigolösung, beim Kochen kehrt aber die Farbe sofort zurück; SO_2 verfärbt das Blau der Indigolösung in ein viel weniger intensives Rotviolett, das aber beim Erhitzen in die ursprüngliche Farbe übergeht. Die Rückfärbungen verlaufen gleichmäßig innerhalb der ganzen Flüssigkeit, während die Reoxydation von Lösungen, die mit Rongalit oder Hyposulfit entfärbt sind, durch den Luftsauerstoff von der Oberfläche her in Form einer sich allmählich an Ausdehnung und Farbintensität vertiefenden Schicht erfolgt, ein Zeichen, daß wirkliche Reduktion der Indigolösung stattgefunden hat.

Wir leiteten nun SO_2 und H_2S gleichzeitig in Wasser ein¹⁾, dem wir aber 10% Formaldehyd zusetzten. Die Lösung zeigte nach Entfernen des S durch LaCl_3 nur Verfärbung von Indigo, wie sie SO_2 hervorruft. Es hatte sich also kein reduzierender Stoff gebildet.

Wir leiteten jetzt in ein unter Eiskühlung hergestelltes Gemisch von 8 cm³ 40%igem CH_2O und 100 cm³ 0,5 n-NaOH bis zur schwach-sauren Reaktion H_2S und SO_2 im Verhältnis 1 : 1 ein. Die Lösung war schwach grünlich gefärbt. Bei Zusatz von 1 Tropfen 0,5%iger Indigolösung zu einigen Kubikzentimetern der Reaktionslösung und Erhitzen zum Sieden trat deutliche Entfärbung zu hellgelb ein, die nach einigen Minuten in der für wirkliche Reduktion charakteristischen Weise an der Oberfläche zurückzugehen begann. Bei Zusatz von weiteren 3—4 Tropfen Indigo und Erwärmen wurden auch diese noch entfärbt. Beim Sieden war eine starke weiße Trübung aufgetreten, die durch Thioformaldehyd verursacht war. Beim Erwärmen mit Mineralsäure

¹⁾ W. SPRING, Bull. de l'Acad. Royale de Belg. 45 (1878), 579, hat einmal H_2S und SO_2 in Wasser eingeleitet und eine angeblich Indigo reduzierende Lösung erhalten. Spätere Autoren konnten aber den Versuch niemals reproduzieren.

trat starke Schwefelabscheidung auf als Zeichen dafür, daß als Hauptprodukt Thiosulfat entstanden war.

Das Vorhandensein eines reduzierenden, vielleicht rongalit-ähnlichen Stoffes schien somit erwiesen, wenn auch seine Menge recht klein war. Um ihn in höheren Konzentrationen zu erhalten, variierten wir die Versuchsbedingungen in folgenden Richtungen:

1. Erhöhung der Ausgangskonzentrationen von NaOH und CH_2O .
2. Änderung des molaren Verhältnisses von NaOH und CH_2O .
3. Änderung des Molverhältnisses von H_2S und SO_2 .
4. Einhaltung bestimmter Temperaturen zwischen -15 und $+50^\circ$.

1. Die Reduktionskapazität der Lösungen konnte durch Erhöhung der Ausgangskonzentrationen bis auf 3-normal an NaOH und 6-molar an CH_2O soweit gesteigert werden, daß 10 cm^3 bis zu 1 cm^3 0,5%ige Indigolösung entfärbten. Höhere Konzentrationen an NaOH und CH_2O zu benutzen war nicht ratsam, da sonst die CANNIZZARRO'sche Reaktion eintrat¹⁾.

Bei den weiteren Versuchen gingen wir mit der Konzentration der NaOH nicht über 2 n hinaus und hielten die Temperatur der Lösungen außer in den unter 4. besprochenen Fällen auch beim Einleiten der Gase unterhalb 0° .

2. Bisher hatten wir CH_2O im Überschuß angewandt (2 Mol auf 1 Mol NaOH), während das Verhältnis im Rongalit 1 : 1 ist. Wir variierten jetzt das Verhältnis $\text{CH}_2\text{O} : \text{NaOH}$ von 1 : 1 bis 3 : 1 unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen. Die erhaltenen Lösungen unterschieden sich untereinander in ihrem Reduktionsvermögen nicht sehr erheblich. Die mit dem Verhältnis $\text{CH}_2\text{O} : \text{NaOH} = 2 : 1$ hergestellten reduzierten am besten.

Bei anderen Versuchen ließen wir das Formalin erst während des Einleitens der Gase zutropfen. Die so gewonnenen Lösungen reduzierten durchweg schwächer als die gleich mit CH_2O versetzten.

Um den Einfluß der Alkalität auf die Ausbeute an reduzierenden Körper zu untersuchen, ließen wir zu schwach alkalischen CH_2O -Lösungen während des Einleitens allmählich Natronlauge zufließen, so daß die Alkalikonzentration bis zur Beendung des Versuchs auf

¹⁾ Die dabei entstehende Ameisensäure wäre für unsere Untersuchungen störend gewesen, da sie H_2SO_3 reduzieren kann. Um diese Fehlermöglichkeit auszuschließen, machten wir folgenden Leerversuch: 60 cm^3 Formalin wurden unter Kühlung auf 0° mit 100 cm^3 4 n-NaOH vermischt, und in das Gemisch wurde bei 0° SO_2 bis zur Neutralisation der Lösung eingeleitet. Die erhaltene Lösung reduzierte kein Indigo.

etwa $n/10$ gehalten wurde. Auch dieses Verfahren gab ungünstige Resultate im Verhältnis zu dem zuerst angewandten.

3. Wir variierten nun die Strömungsgeschwindigkeiten von H_2S und SO_2 . Bei diesen Versuchen wandten wir stets das als günstig erprobte Molverhältnis $CH_2O : NaOH = 2 : 1$ an, und mischten beide Substanzen vor dem Einleiten. Es zeigte sich, daß bei Verkleinerung des Verhältnisses $H_2S : SO_2$ unter $1 : 1$ die entstehenden Reaktionslösungen stark abnehmende Reduktionskapazität hatten. Bei Vergrößerung des Verhältnisses von $H_2S : SO_2$ bis auf $2 : 1$ blieb die Reduktionskraft annähernd gleich, weiterhin nahm sie langsam ab. Änderung der absoluten Strömungsgeschwindigkeiten im Gebiet von $0,05$ — $0,30$ Liter/Min. war ohne Einfluß.

4. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur verwendeten wir Konzentrationen von nur $n/10$ -NaOH. Zwischen -15 und $+50^\circ C$ wurden unter sonst gleichen Bedingungen Lösungen erhalten, die sich in ihrem Reduktionsvermögen nur wenig unterschieden. $0^\circ C$ schien die beste Arbeitstemperatur zu sein.

Danach konnten wir folgende Bedingungen als am geeignetsten zur Gewinnung möglichst stark reduzierender Lösungen ansehen: Anwendung eines Gemisches, das auf 1 Mol NaOH (Konzentration $2n$) 2 Mol CH_2O enthält und gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 bei etwa 0° . Beispiel: Es wurden unter Eiskühlung und Rührung zu 100 cm^3 $2n$ -NaOH 30 cm^3 40% iges Formalin gegeben und in das Gemisch je $0,1$ Liter/Min. H_2S und SO_2 bis zur Rötung von Lackmus eingeleitet.

Die Prüfung der bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Lösungen auf ihre Reduktionskapazität war nur halbquantitativ vorgenommen worden. Wir hatten nämlich die Zeiten verglichen, in denen bei 80° gleiche Mengen der Reaktionslösungen eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimeter einer $0,5\%$ igen Indigolösung entfärbten. Die Zeiten betrugen für 10 cm^3 Reaktionslösung je nach deren Herstellungsweise 1 — 20 Min. In gleicher Weise hergestellte Lösungen brauchten recht gut übereinstimmende Zeiten.

Es ist aber nicht mit Sicherheit zu sagen, ob der reduzierende Stoff Rongalit war, wenigstens nicht nach den bisherigen Versuchen. Eine Beobachtung, die wir bei unseren quantitativen Bestimmungen machten, sprach unbedingt dagegen: Rongalit reduziert beim Ansäuern mit Mineralsäure schneller als in neutraler Lösung. Unsere schwach schwefligsauren Reaktionslösungen reduzierten nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure ebenso wie vorher. Nahm

man jedoch mehr Essigsäure oder Mineralsäure, so verloren sie ihr Reduktionsvermögen schnell und vollständig.

Diese Feststellung veranlaßte uns, den Einfluß anderer Schwefelverbindungen auf 0,5%ige Indigolösung bei Anwesenheit von CH_2O zu untersuchen. Das Ergebnis war, daß auch in Gegenwart von CH_2O keine der folgenden genannten Verbindungen eine Reduktion von Indigo verursachte:

1. H_2S . a) Gesättigtes H_2S -Wasser entfärbt Indigolösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch. Beim Kochen kehrt die Farbe bald in der vorigen Intensität zurück, wobei die Lösung sich überall gleichmäßig durchfärbt. b) H_2S -Wasser, das mit einem Überschuß von CH_2O versetzt ist, entfärbt weder in der Kälte noch in der Hitze. (Bindung des S'' als CH_2S .)

2. NaHS . NaHS allein entfärbt infolge seiner Alkalität ebenso wie NaOH . a) NaHS , mit Essigsäure gerade angesäuert, entfärbt Indigo langsam; die Farbe kehrt beim Kochen zurück. Mit H_2SO_3 angesäuert gleiches Verhalten. b) NaHS , mit CH_2O -Überschuß versetzt und mit Essigsäure oder H_2SO_3 angesäuert: Keine Entfärbung.

3. H_2SO_3 . a) Wäßrige schweflige Säure verfärbt Indigo augenblicklich in Rotviolett; je höher die SO_2 -Konzentration, desto rötlicher und schwächer die Farbe. Sie geht beim Erhitzen schon unterhalb 100° in die normale, intensive Indigofarbe über. b) Schweflige Säure, mit überschüssigem CH_2O versetzt, entfärbt und verfärbt weder in der Kälte noch in der Wärme.

4. NaHSO_3 . Na-Bisulfitlösung verhält sich gegenüber Indigo ebenso wie schweflige Säure. Reines kristallisiertes Na-Formaldehydbisulfit wirkt in keiner Weise auf Indigo ein.

5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Thiosulfatlösung entfärbt Indigo mit oder ohne CH_2O weder selbst noch durch seine Zersetzungsprodukte beim Kochen mit verdünnter Säure¹⁾.

6. Lösungsgemische von NaHS , NaHSO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen dasjenige Verhalten gegen Indigo, das dem HS' oder dem HSO_3' zukommt, je nachdem, welches Anion im Überschuß ist. Bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd entfärben sie nicht.

Nach diesen Feststellungen konnten wir nicht mehr daran zweifeln, daß in unseren Reaktionslösungen eine Verbindung des zweiwertig positiven Schwefels enthalten war, wenn es sich auch nicht um Rongalit handelte, wie aus dem abweichenden Verhalten gegen Säure hervorging. In einigen anderen Eigenschaften zeigte sich wieder Übereinstimmung mit denen des Rongalits.

Bei Gegenwart von CN' erfolgte die Entfärbung von Indigo bereits in der Kälte, und zwar auch dann, wenn die Lösung nach dem Zusatz von Cyannatrium noch sauer reagierte. Nach Zusatz eines CH_2O -Überschusses zu einer fertigen Reaktionslösung reduzierte sie

¹⁾ Konzentrierte Thiosulfatlösungen reduzieren beim Ansäuern mit Mineralsäure im Augenblick des Ansäuerns eine Spur Indigolösung [O. v. DEINES, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 13].

Indigo auch in der Siedehitze nicht merklich. Rongalit zeigt, wie wir feststellten, das gleiche Verhalten; auch Hyposulfit reduziert bei Gegenwart von viel CH_2O nicht.

Solche durch viel CH_2O unwirksam gemachten Hyposulfit- oder Rongalitleösungen erhalten ihre normalen Eigenschaften nach Zusatz von Bisulfit zurück. Unsere Lösungen enthielten von der Darstellung her freien CH_2O , sie mußten deshalb in ihrer Reduktionswirkung behindert sein. Andererseits mußte sich diese Reduktionswirkung wie beim Rongalit durch Bisulfit stark beschleunigen lassen. Das war auch der Fall: Lösungen, die nach Anfärben mit einigen Tropfen Indigolösung im Reagenzglas rasch auf etwa 90° erwärmt wurden, entfärbten bei Zugabe von 1 cm^3 konz. NaHSO_3 -Lösung zu der bis dahin noch unveränderten Flüssigkeit schlagartig¹⁾. Tropfenweise weiter hinzugefügte Indigolösung wurde ebenfalls momentan entfärbt, bis schließlich das Reduktionsvermögen ebenso plötzlich erschöpft war. Die Wirkung des Bisulfits war nur eine beschleunigende, denn die dabei verbrauchte Menge Indigo war ungefähr ebenso groß wie ohne Bisulfit bei längerem Kochen. An den bei Gegenwart von nicht zuviel Bisulfit entfärbten Lösungen war besonders deutlich die von der Flüssigkeitsoberfläche her fortschreitende Reoxydation zu beobachten.

Wir waren bestrebt, eine quantitative Bestimmungsweise für unseren reduzierenden Stoff zu finden. Dabei traten große Schwierigkeiten auf. Von den in der Literatur für Rongalit angegebenen Methoden war keine geeignet, da unsere CH_2S -haltigen Lösungen z. B. fortgesetzt H_2S abgaben, und deshalb jodometrische oder mit Schwermetallen (Ag, Cu-Ammoniak) arbeitende Verfahren versagten. Schließlich erkannten wir, daß auf Reduktion von organischem Farbstoff beruhende Methoden noch am besten geeignet waren. Wir versuchten, Indigo wegen seiner leichten Reoxydierbarkeit zu vermeiden, und nahmen Azofarbstoffe. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese mit den Nebenbestandteilen unserer Lösungen reagierten. Schließlich erwies sich eine Variation der zur Titration von Hyposulfit viel benutzten Indigomethode als brauchbar.

Die Änderung bestand in der Verwendung von Bisulfit als Beschleuniger und Titration bei erhöhter Temperatur²⁾. Wir fanden,

¹⁾ Bei dieser Temperatur bewirkt Bisulfit selbst keine Verfärbung.

²⁾ J. M. JONES u. W. SPAANS [Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8 (1917) 1001] haben das umgekehrte Verfahren zur Wertbestimmung von Indigo mit Rongalit benutzt.

daß die Methode auch bei Anwesenheit von H_2S gut reproduzierbare Werte gab. Wir setzten abgemessenen Mengen unserer Reaktionslösungen etwa die gleichen Mengen 35% NaHSO_3 -Lösung zu, ließen einen Überschuß gestellter Indigolösung einfließen, erwärmten 5 Min. auf 80° , kühlten auf Zimmertemperatur ab und titrierten mit gestellter Hyposulfitlösung zurück, alles in der bei Hyposulfit üblichen Weise unter Luftabschluß im inerten Gasstrom. Die Urstellung des Hyposulfits erfolgte durch Silberreduktion¹⁾.

Beispiel einer Titration:

Stellung der Indigolösung. 20 cm^3 verbrauchen $17,1\text{ cm}^3$ Hyposulfit.
Stellung der Hyposulfitlösung. 25 cm^3 fällen $0,1035\text{ g Ag}$. Die Lösung ist $0,019$ normal (in bezug auf zweiwertig positiven S).

1. 5 cm^3 der zu untersuchenden Lösung + 10 cm^3 35%ige Bisulfitlösung + 20 cm^3 Indigolösung. — Rücktitration mit $16,0\text{ cm}^3$ Hyposulfit. 5 cm^3 der zu untersuchenden Lösung entsprechen $17,1 - 16,0 = 1,1\text{ cm}^3$ Hyposulfit.

2. 10 cm^3 der zu untersuchenden Lösung + 10 cm^3 35%ige Bisulfitlösung + 20 cm^3 Indigolösung. — Rücktitration mit $14,9\text{ cm}^3$ Hyposulfit. 10 cm^3 der zu untersuchenden Lösung entsprechen $17,1 - 14,9 = 2,2\text{ cm}^3$ Hyposulfit.

1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung entspricht $0,22\text{ cm}^3$ der Hyposulfitlösung.

Die Lösung ist $0,22 \cdot 0,19 = 0,0042\text{ n}$ (in bezug auf zweiwertig positiven S).

Der Gehalt der Lösungen an dem reduzierenden Körper war also sehr gering. Wegen Zersetzlichkeit und leichter Oxydierbarkeit hatten präparative Versuche zur Anreicherung keinen Erfolg. Durch Einengen im Vakuum konnte die Reduktionskapazität vorübergehend bis auf etwa das Fünffache gesteigert werden, weiterhin nahm sie stets wieder ab. Schon beim Stehen in geschlossenen Gefäßen sank sie sehr schnell, z. B. innerhalb einer Woche auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Wertes.

Theoretischer Teil

Die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung, die zu Polythionsäuren führt, ist in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen²⁾. Man versuchte festzustellen, auf welchem Wege die Polythionsäuren entstehen, ob primär labile Zwischenprodukte von einer niedrigen Oxydationsstufe des Schwefels auftreten, und welcher Art diese Zwischenprodukte wären. Über alle diese Fragen besteht keine einheitliche Auffassung und es ist bisher aus den in der Einleitung angegebenen Gründen nicht gelungen,

¹⁾ A. SEYEWETZ u. BLOCH, Bull. Soc. Chim. 35 (1906), 293

²⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 337.

eine allgemein anerkannte Theorie der WACKENRODER'schen Flüssigkeit aufzustellen.

1. Thioschweflige Säure als Zwischenprodukt

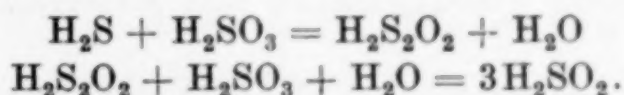
Daß bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 ein labiles Zwischenprodukt auftritt, hat zuerst DEBUS¹⁾ vermutet. Neuere Autoren stimmen in der Annahme von Verbindungen des zweiwertig positiven Schwefels als Zwischenprodukte überein²⁾.

Da wir bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 durch Zusatz von Formaldehyd einen Indigo reduzierenden Stoff nachweisen konnten, wird die bisherige Zwischenprodukt-Hypothese zu einer experimentell gesicherten Tatsache erhoben. Zwar war eine Isolierung des reduzierenden Stoffes nicht möglich, weil er wegen seiner Labilität nicht genügend anzureichern war, aber aus seinen Reaktionen ergab sich, daß es sich nicht um einen Abkömmling der Sulfoxylsäure, sondern wahrscheinlich der als Zwischenprodukt geforderten thioschwefligen Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, handelt. Auf Grund seines Vorhandenseins und seiner Reaktionen kann man entscheiden, welcher der beiden von F. FÖRSTER und A. HORNIG³⁾ und H. P. BASSET und R. G. DUR-

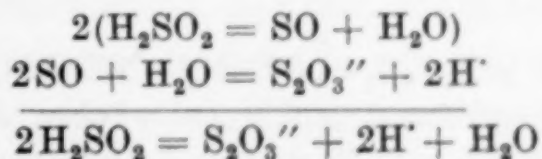
¹⁾ H. DEBUS, l. c.

²⁾ C. H. HANSEN [Ber. 66 (1933), 1000] will neuerdings den Zusammenhang zwischen Körpern der Oxydationsstufe des SO und den Polythionsäuren, der ihm nur formell begründet zu sein scheint, ablehnen. Als Hauptargument gegen diesen Zusammenhang betrachtet er die Tatsache, daß es bisher niemals gelungen ist, bei der Bildung oder Zersetzung von Polythionsäuren starke Reduktionswirkungen zu beobachten, wie sie den Verbindungen des zweiwertig positiven Schwefels eigen sind.

³⁾ F. FÖRSTER u. A. HORNIG (l. c.) haben folgende Theorie aufgestellt: Es treten zunächst 1 Mol H_2S und 1 Mol H_2SO_3 zu thioschwefliger Säure zusammen, und auf diese wirkt dann ein weiteres Mol H_2SO_3 unter Bildung von Sulfoxylsäure ein:



Die Sulfoxylsäure steht als sehr schwache Säure in Lösung mit ihrem Anhydrid im Gleichgewicht, und dieses polymerisiert augenblicklich zu Thioschwefelsäure.



Die Bildung des stets auftretenden elementaren Schwefels erfolgt durch Einwirkung von H_2S auf H_2SO_2 : $\text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

RANT¹⁾ in neuer Zeit aufgestellten Theorien über die Primärreaktionen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit der Vorzug zu geben ist.

Beiden Theorien gemeinsam ist die Annahme von Sulfoxylsäure als eines der ersten Zwischenprodukte. Als weitere Zwischenprodukte nehmen BASSET und DURRANT die hyposchweflige Säure und ein Isomeres derselben an, FÖRSTER dagegen die hypothetische thioschweflige Säure. Von dieser läßt sich bisher nur sagen, daß sie ein starkes Reduktionsmittel sein muß. Ihre sonstigen Eigenschaften bzw. die ihrer Formaldehydverbindung können aber durchaus andere sein als die der Sulfoxylsäure und ihrer Formaldehydverbindung oder die der hyposchwefligen Säure.

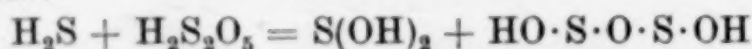
Wir haben nun gefunden, daß unser reduzierender Körper sich vom Formaldehydsulfoxylat z. B. durch sein Verhalten Säuren gegenüber stark unterscheidet. Daraus schließen wir, daß es sich bei ihm nicht um einen Stoff der Sulfoxylatklasse handelt, sondern um eine Verbindung, die die FÖRSTER'sche Theorie von der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ bestätigt. Die Entstehung eines solchen Körpers ist nach dem Reaktionsschema von BASSET und DURRANT nicht möglich. Hyposulfitartige Zwischenkörper, wie sie BASSET und DURRANT fordern, werden nicht gebildet, da unter unseren Bedingungen aus Hyposulfit und CH_2O Formaldehydbisulfit und Rongalit entstehen müßte, den wir aber nicht fanden.

Der eine von uns hat bereits früher²⁾ darauf hingewiesen, daß es sich bei den klebrig-zähen, emulgierbaren Schwefelfällungen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht um reinen Schwefel handelt, sondern um Hydropolysulfid, das Schwefel teils gelöst, teils mechanisch eingeschlossen enthält. Die Entstehung dieses Hydropolysulfids deutet auch auf die Bildung eines Zwischenproduktes hin, und ist durch das Auftreten von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ bedingt nach:



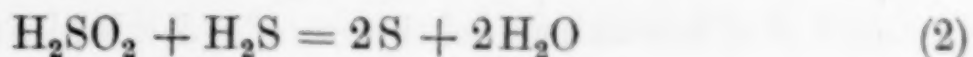
wobei die entstandene Sulfoxylsäure mit weiterem H_2S zu Schwefel und H_2O nach:

¹⁾ H. BASSET u. R. G. DURRANT (l. c.) vertreten eine etwas kompliziertere Auffassung: H_2S wirkt auf $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (pyroschweflige Säure) unter Bildung von Sulfoxylsäure und einer aus 2 Molen Sulfoxylsäure kondensiert gedachten Säure, $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$, ein:

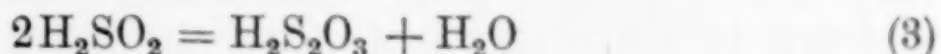


Die beiden Sulfoxylsäuren sollen dann über die hyposchweflige Säure, $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH}$, und ein von BASSET und DURRANT angenommenes Isomeres derselben, $(\text{HO})_2\text{S}\cdot\text{SO}_2$, mit Thioschwefelsäure in Beziehung stehen.

²⁾ O. v. DEINES [Koll.-Zeitschr. 62 (1933), 145].



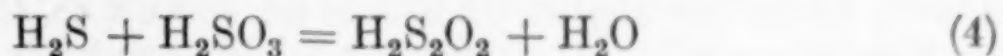
reagiert, oder zu Thioschwefelsäure wird nach:



Die Tatsache, daß die freie Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, ebenso wie die Sulfoxylsäure in der gewöhnlichen WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden kann, ist nicht verwunderlich, wenn man die außerordentlich große Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit der niederen Oxyde des Schwefels und ihrer Hydrate bedenkt. Hinzu kommt, daß in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit den labilen Zwischenprodukten dauernd die Möglichkeit zur weiteren Umsetzung mit den Ausgangsstoffen gegeben ist.

Das Primärprodukt konnte nur dadurch teilweise der Zersetzung entzogen werden, daß wir ihm die Möglichkeit gaben, eine dem Formaldehydsulfoxylat analoge Formaldehyd-Alkaliverbindung zu bilden. Seine Konzentration blieb aber auch unter dem stabilisierenden Einfluß des Formaldehyds gering (0,004 n für zweiwertig positiven S), weil $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ wahrscheinlich zu H_2SO_2 , und über diese zu Thioschwefelsäure reagiert. Da nun Sulfoxylsäure sicher eine sehr schwache, Thioschwefelsäure aber nach ihrer Leitfähigkeit eine sehr starke Säure ist, muß das Gleichgewicht $2\text{H}_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}' + \text{H}_2\text{O}$ durch Alkali ganz nach der Thiosulfatseite verschoben werden, was auch der Fall ist, wie die Versuche von FÖRSTER und KIRCHEISEN¹⁾ und unsere Versuche (Teil II) zeigen. Die zum Thiosulfat führenden Reaktionen verlaufen, wie FÖRSTER und KIRCHEISEN feststellten, sehr rasch. Aus diesem Grunde ist die jeweilige Konzentration der Primärprodukte gerade in alkalischer Lösung sehr klein, und es können nur kleine Mengen der Formaldehydverbindung entstehen, obwohl diese selbst nicht ganz unbeständig ist.

Wir betrachten demnach das gefundene Zwischenprodukt als die thioschweflige Säure, die nach

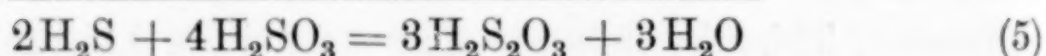
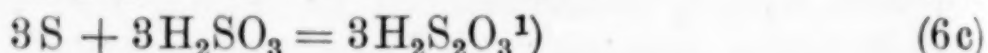
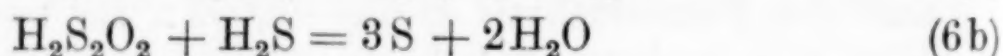
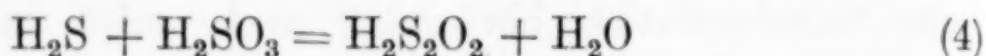


gebildet wird. Bemerkenswert ist, daß wir, wie es nach dieser Gleichung zu erwarten ist, das Zwischenprodukt in günstiger Ausbeute bei dem Gasverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 1 : 1$ erhielten.

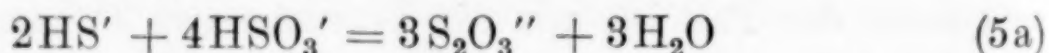
¹⁾ F. FÖRSTER u. E. KIRCHEISEN, l. c.

2. Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt

In der WACKENRODER'schen Flüssigkeit läßt sich Thioschwefelsäure nur in geringer Menge nachweisen. Leitet man dagegen H_2S und SO_2 in Alkali ein, so entsteht fast quantitativ Thiosulfat. In alkalischer Lösung wird also die Thiosulfatstufe der WACKENRODER'schen Flüssigkeit stabilisiert. Legt man der Thiosulfatbildung den von FÖRSTER und HORNIG (l. c.) aufgestellten Reaktionsmechanismus (S. 359) zugrunde, so müßte Sulfoxylsäure als Vorstadium der Thiosulfatbildung durch Einwirkung von H_2SO_3 auf die thioschweflige Säure entstehen. Da wir aber bei unserer präparativen Herstellung der Thiosulfate nicht mit SO_2 -, sondern mit H_2S -Überschüssen arbeiten, kann das erhaltene Thiosulfat nur durch die Einwirkung von H_2S auf die thioschweflige Säure bzw. deren Salze entstehen. Den Vorgang formulieren wir, obwohl wir in alkalischer und später infolge der Thiosulfatbildung neutral werdender Lösung arbeiten, der Übersichtlichkeit halber folgendermaßen:



Da beim Einleiten der Gase in NaOH die sauren Salze gebildet werden, können wir die Bruttogleichung aufstellen nach:



Nach dem experimentellen Befund reagieren die Gase, auch wenn man mehr H_2S als SO_2 anwendet, nur in diesem molekularen Verhältnis. Überschüssiger H_2S entweicht unverbraucht.

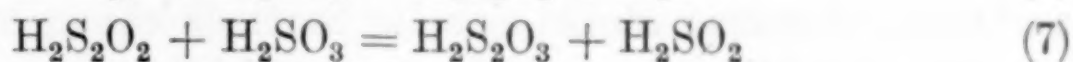
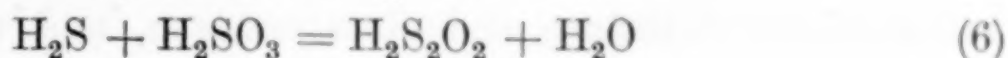
Ausdrücklich sei bemerkt, daß der aufgestellte Reaktionsmechanismus für die Thiosulfatbildung in der alkalischen bzw. neutral werdenden Lösung Gültigkeit hat. Die Addition von Schwefel an Natriumsulfit, die für die Thiosulfatbildung eine gewisse Rolle spielt, ist in der obigen Gleichung 6c enthalten. Diese sehen BASSET und DURRANT²⁾ als wesentlich mitbeteiligt bei der Bildung der Thioschwefelsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit an, was aber dort nur untergeordnet der Fall sein kann, weil allein das Ion SO_3''

¹⁾ Ob die Anlagerung des Schwefels an Natriumsulfit unmittelbar verläuft, bleibe dahingestellt.

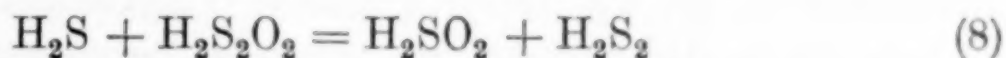
²⁾ H. BASSET u. R. G. DURRANT, l. c., S. 1441.

zur Schwefelaufnahme in Frage kommt, und dieses Ion, wie FÖRSTER und KIRCHEISEN¹⁾ bemerken, bei der hohen H'-Ionenkonzentration der WACKENRODER'schen Flüssigkeit kaum in Erscheinung tritt.

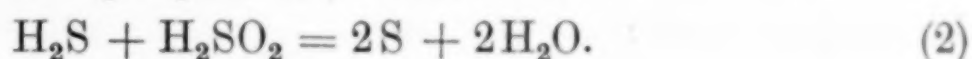
Wir stehen auf dem Standpunkt, daß das Thiosulfat in alkalischer Lösung durch Wechselwirkung von HS' und HSO₃' über die thioschweflige Säure (vgl. das Schema S. 362) gebildet wird, und daß Thioschwefelsäure, die man in alkalischer bzw. neutraler Lösung stabilisieren kann, ein wichtiges Zwischenglied für die Bildung der Polythionsäuren in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit ist. Das Entstehen der Thioschwefelsäure in der nach der gewöhnlichen Art hergestellten WACKENRODER'schen Flüssigkeit, in der ein Überschuß von H₂SO₃ vorhanden ist, kann dadurch zustandekommen, daß H₂SO₃ mit thioschwefliger Säure reagiert:



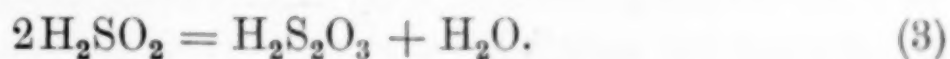
Arbeitet man jedoch mit einem H₂S-Überschuß bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit, so wirkt H₂S auf H₂S₂O₂ ein nach:



Diese Reaktion ist außerordentlich wahrscheinlich, weil der eine von uns Wasserstoffpersulfide bei der WACKENRODER'schen Reaktion gefunden hat²⁾. Beim Zerfall des H₂S₂ entstehender H₂S entweicht, zumal wir bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit einem Überschuß von H₂S arbeiten, ohne in Reaktion zu treten. Höchstens könnte er H₂SO₂ abbauen nach:



Die nach Gleichung (8) gebildete Sulfoxylsäure wird sofort zu Thioschwefelsäure nach:



3. Die Bildung der Polythionsäuren

Bekanntlich wird Thioschwefelsäure stets nur in geringer Menge in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit gefunden. Die stabilen Endprodukte der Reaktion zwischen H₂S und SO₂ sind (außer S und H₂O) Tetra- und Pentathionsäure. Daß die Polythionsäurebildung über die Thioschwefelsäure vor sich geht, ist unbestritten, aber über die

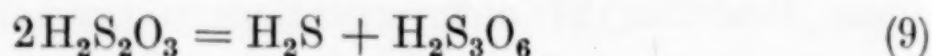
¹⁾ F. FÖRSTER u. E. KIRCHEISEN, l. c., S. 59.

²⁾ O. v. DEINES, l. c.

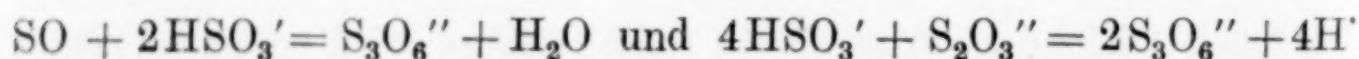
Frage, welche der Polythionsäuren zuerst entsteht, gehen die Meinungen völlig auseinander.

DEBUS¹⁾ hatte die Tetrathionsäure für die primär gebildete Polythionsäure angesehen: $3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, aus der durch Zerfalls- und gegenseitige Aufschwefelungsreaktionen teilweise $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ entstehen sollte. Seine Annahme wurde später insbesondere aus reaktionskinetischen Gründen allgemein verworfen.

Man stellte sich jetzt vielfach die Pentathionsäurebildung als eine Art Polymerisierung von $\text{S}_2\text{O}_3''$ nach der Bruttogleichung: $5\text{S}_2\text{O}_3'' + 6\text{H}^+ = 2\text{S}_5\text{O}_6'' + 3\text{H}_2\text{O}$, und die Tetrathionsäurebildung als einen Abbau der primär entstandenen Pentathionsäure vor. Diese Ansicht wurde besonders von F. RASCHIG²⁾ auf Grund der fast quantitativen Überführbarkeit von Thiosulfat in Pentathionsäure durch konzentrierte Salzsäure und Katalysatoren, und von F. FÖRSTER³⁾ vertreten. FÖRSTER stellte sich die Bruttogleichung hervorgegangen aus Einzelreaktionen vor, als deren wichtigste uns die folgende erscheint: $\text{SO} + 2\text{HS}_2\text{O}_3' = \text{S}_5\text{O}_6'' + \text{H}_2\text{O}$. BASSET und DURRANT⁴⁾ haben die FÖRSTER'sche Theorie abgelehnt. Sie betrachten die Trithionsäure als die zuerst gebildete Polythionsäure, aus der die andern durch Anlagerung von Schwefel hervorgehen sollen:



F. FÖRSTER⁵⁾ lehnt diese Spaltung von Thioschwefelsäure ab, hält aber die Bildung von Trithionsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nach:



und Entstehung höherer Polythionsäuren aus ihr durch Schwefelanlagerung für möglich.

¹⁾ H. DEBUS, l. c.

²⁾ F. RASCHIG, l. c., S. 273.

³⁾ F. FÖRSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924), 246.

⁴⁾ H. BASSET u. R. G. DURRANT, l. c.

⁵⁾ F. FÖRSTER [Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1929), 67] weist darauf hin, daß BASSET u. DURRANT zur Annahme dieses Vorganges durch die Beobachtung kommen, daß Bleithiosulfat beim Kochen Sulfid und Trithionat bildet, und sagt dazu, daß eine Schlußfolgerung auf das Verhalten freier Anionen oder der Alkalisalze der Thioschwefelsäure und der Polythionsäuren aus den Reaktionen ihrer Schwermetallsalze erfahrungsgemäß sehr unsicher ist.

Zur Entscheidung der Frage ziehen wir unsere Versuche heran. Bei der von uns benutzten Variation der WACKENRODER'schen Reaktion entsteht bis zu Temperaturen von etwa 70° $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ als einzige Polythionsäure. Erst bei höherer Temperatur, bei der verdünnte Pentathionsäure bekanntlich einen Zerfall in $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und S erleidet, tritt auch Tetrathionsäure auf; Trithionsäure ist überhaupt nicht meßbar¹⁾. Dieser Befund ergibt einwandfrei, daß aus H_2S und H_2SO_3 nur $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ entsteht, die nachträglich unter S-Abgabe zu $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ zerfallen kann. In der gewöhnlichen WACKENRODER'schen Flüssigkeit wird die primär entstehende Pentathionsäure durch den Überschuß an schwefliger Säure teilweise zu Tetrathionsäure abgebaut, wie auch F. FÖRSTER und A. HORNIG²⁾ ursprünglich annahmen.

Entscheidend für diese Auffassung ist die Tatsache, daß sich die Bildung der höheren Polythionate aus $\text{S}_3\text{O}_6''$ durch Aufschwefelung, wenigstens unter den in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit herrschenden Bedingungen, nicht nachweisen ließ³⁾.

Wir haben auch noch H_2S und SO_2 gleichzeitig in Trithionatlösungen eingeleitet und gefunden, daß dabei trotz des Vorhandenseins großer Mengen naszierenden Schwefels das Trithionat nicht bzw. sehr langsam aufgeschwefelt wird. Wenn eine Aufschwefelung nur langsam stattfindet, Trithionsäure aber in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht gefunden wird, kann sie überhaupt nicht vorhanden gewesen sein. Die Bildung von Trithionsäure nach BASSET und DURRANT sowohl wie nach der von FÖRSTER und KIRCHEISEN

¹⁾ Außer H. BASSET u. R. G. DURRANT (l. c.) hat man stets nur Spuren von Trithionsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nachweisen können. (Vgl. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. IV. 1, 1, S. 542ff.). Trithionsäure erscheint, wie schon E. HEINZE (l. c.) beschreibt, wenn man die mit überschüssiger H_2SO_3 hergestellte WACKENRODER'sche Flüssigkeit länger als einen Tag stehen läßt, ohne SO_2 zu entfernen. Sie kann primär bei sehr großen Überschüssen von SO_2 über die Sulfoxylsäure nach $\text{H}_2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet werden, oder auch über: $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2 + 3\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ entstehen. Jedenfalls ist nach unserer Erfahrung Einwirkung eines Überschusses von SO_2 Bedingung. Qualitativ läßt sich der Versuch von HEINZE gut bestätigen.

²⁾ F. FÖRSTER u. A. HORNIG, l. c., S. 144.

³⁾ E. HEINZE (l. c.) stellte bereits fest, daß sich der kolloide Schwefel in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit vollkommen indifferent verhält. Nach F. DEMÖFF (Diss. Hannover 1923) wird auch naszierender Schwefel von Trithionat und Tetrathionat nicht aufgenommen.

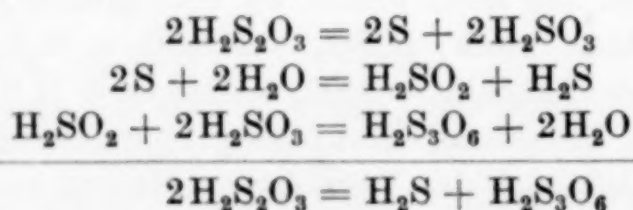
zugegebenen Möglichkeit: $\text{SO} + 2\text{HSO}_3' = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{H}_2\text{O}$ scheidet damit aus¹⁾).

Es ergibt sich aus unseren gesamten experimentellen Befunden, daß die Bildung der Tetra- und Pentathionsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht über etwa primär entstehende Trithionsäure erfolgen kann.

Alkalithiosulfat läßt sich, wie wir gezeigt haben, durch gleichzeitige Einwirkung von H_2S und SO_2 bei SO_2 -Überschuß vollständig und schnell in Tetra- und Pentathionat überführen, von denen das primär gebildete Pentathionat zerfällt, so daß fast nur Tetrathionat gefunden wird. Hier entsteht untergeordnet Trithionat, weil ein Überschuß von SO_2 auf $\text{S}_2\text{O}_3''$ in verhältnismäßig hoher Konzentration einwirkt, was aber bei unserer Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit, bei der wir einen Überschuß H_2S anwandten, nicht eintreten kann, zumal auch $\text{S}_2\text{O}_3''$ dort stets nur in geringer Konzentration vorhanden ist. Es kann also die Bildung der andern Polythionate nicht über Trithionat erfolgen, wie es BASSET und DURRANT annehmen.

Es soll nun die Frage geklärt werden, weshalb bei der präparativen Ausnutzung der Reaktion entweder überwiegend Tetrathionat oder überwiegend Pentathionat gebildet werden kann: Da bei Thiosulfatumwandlung in Polythionat in der Lösung SO_3'' in hoher, H' aber sehr in geringer Konzentration vorhanden ist, wird das entstehende $\text{S}_5\text{O}_6''$ viel schneller als in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nach: $\text{S}_5\text{O}_6'' + \text{SO}_3'' = \text{S}_4\text{O}_6'' + \text{S}_2\text{O}_3''$ abgebaut²⁾, so daß nur ein kleiner Teil des Pentathionats erhalten bleibt, der aber alsbald zerfällt. Er kann so gering werden, daß die Herstellung reiner Tetra- thionate aus solchen Lösungen möglich ist. Leitet man SO_2 und H_2S länger als dazu notwendig ist ein, so wird die Lösung zunehmend saurer

¹⁾ Die Zerfallsreaktion des Bleithiosulfates fassen wir anders auf als andere Autoren und stellen uns die durch die Eigenschaften des Pb-Ions verursachte Thiosulfatzerlegung vor nach:



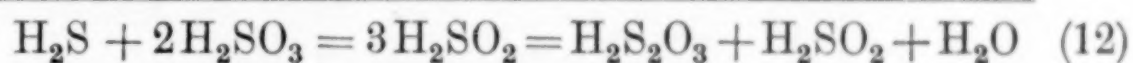
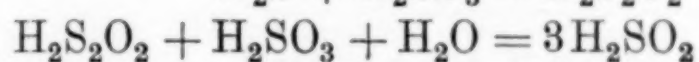
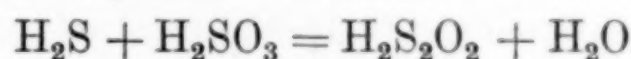
Die dritte Gleichung dieses Mechanismus' hat insofern eine Wahrscheinlichkeit, weil sie u. E. Veranlassung zur Bildung geringer Mengen $\text{S}_3\text{O}_6''$ in mit SO_2 versetzten Hyposulfitlösungen gibt.

²⁾ A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 225.

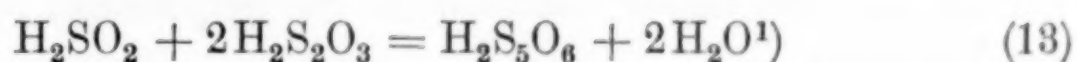
und es wird wie bei der Wechselwirkung zwischen H_2S und H_2SO_3 in wäßriger Lösung überwiegend freie Pentathionsäure gebildet. Das war bei denjenigen von unseren Versuchen der Fall, bei denen infolge der langsamen Umsetzung der Hydroxyde mit H_2S und SO_2 zu Thiosulfat von Anfang an die Konzentration von $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ klein und die von H^+ groß war. Aus diesen Lösungen konnten daher Pentathionate gewonnen werden.

Pentathionsäurebildung in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit

Wir haben bei der Einwirkung von H_2S und H_2SO_3 aufeinander von den Polythionsäuren Pentathionsäure als einzige erhalten. F. FÖRSTER und Mitarbeiter, welche die $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ vielleicht als die primär gebildete Polythionsäure betrachten, haben den Mechanismus der Pentathionsäurebildung zu klären versucht. Sie stellten das folgende Reaktionsschema, in dem die hypothetische thioschweflige Säure und Sulfoxylsäure erschien, auf:



(vgl. S. 359). Als der Pentathionsäure liefernde Vorgang wird die Reaktion:

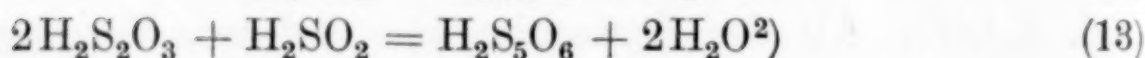
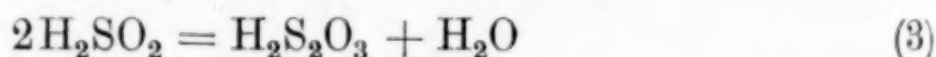
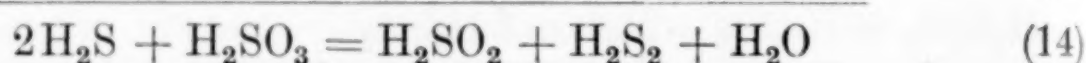
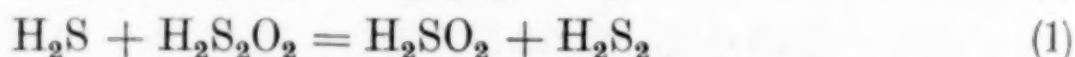
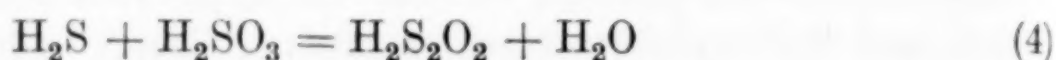


angesehen. Nach der dritten Gleichung des Schemas wird bei der Bereitung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit zur Bildung der Pentathionsäure das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ wie 1 : 2 angewandt, wie es nach alter Erfahrung für das Erhalten hoher $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ -Mengen am günstigsten schien. Man erhält dabei 3 Mole H_2SO_2 oder ein Verhältnis von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{SO}_2 = 1 : 1$. Für die obengenannte, von F. FÖRSTER selbst geforderte Bildungsreaktion der Pentathionsäure ist aber das Verhältnis $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{SO}_2 = 2 : 1$ Bedingung. Dieser Bedingung kann man aber nur genügen, indem man das zweite fehlende Mol Thioschwefelsäure zusetzt, wie wir es bei unseren Umwandlungsversuchen von Thiosulfat in Polythionate durch Einleiten von H_2S und überschüssigem SO_2 getan haben, oder indem man bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit das Verhältnis der eingeleiteten Gase in $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2 : 1$ umdreht.

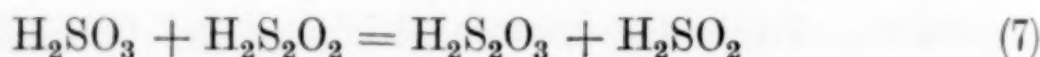
¹⁾ F. FÖRSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 161.

Verwendet man einen Überschuß von SO_2 , so ergibt sich, daß das FÖRSTER'sche Schema nur dann anwendbar ist, wenn man ein weiteres Mol Thiosulfat hinzusetzt. Beweis: Die beschriebene Umwandlung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durch H_2S und überschüssige H_2SO_3 in Polythionat.

Wir haben auf Grund der eben angestellten Überlegungen ganz entgegen den Erfahrungen bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit statt mit einem SO_2 -Überschuß mit einem H_2S -Überschuß gearbeitet und gerade das Verhältnis $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 2:1$ gewählt, das die einzige Gleichung aufweist, bei der aus H_2S und SO_2 nur Schwefel und Wasser entsteht¹⁾. Bei Anwendung dieses Gasverhältnisses erhielten wir reine Pentathionsäurelösungen, wie die Tabelle 1 des Versuchsteils zeigt. Wir formulieren daher die Pentathionsäurebildung in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit folgendermaßen:



Erhöht man bei dieser Arbeitsweise die SO_2 -Menge, so schaltet sich der Vorgang:



ein, der der Erfahrung nach die Pentathionsäurebildung fördert, weil er u. E., wenn auch nicht in dem erforderlichen molekularen Verhältnis, unmittelbar die Ausgangsstoffe für die Bildung der Pentathionsäure liefert.

Zusammenfassung

1. Durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 in Wasser im Verhältnis der Bruttogleichung der WACKENRODER'schen Reaktion ($\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 2:1$) erhält man eine WACKENRODER'sche Flüssigkeit, die entgegen den sonstigen Befunden als alleinige Polythionsäure Pentathionsäure enthält.

¹⁾ Vgl. Anmerkung S. 338.

²⁾ Damit soll nicht die Möglichkeit der Pentathionsäurebildung als Anhydrosäure der Thioschwefelsäure ausgeschlossen sein, die man aus der Darstellungsmethode von $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ aus hochkonzentrierten angesäuerten Thiosulfatlösungen zu folgern hat.

2. Durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 im Verhältnis 2:1 in Alkali entsteht, ohne daß Schwefel ausfällt, aus dem Alkali quantitativ Thiosulfat. Setzt man das Einleiten über den Neutralpunkt hinaus fort, so verschwindet das Thiosulfat völlig, und es entsteht Pentathionat, das aber größtenteils sofort zu Tetrathionat abgebaut wird. Man kann also Thiosulfat so quantitativ in Polythionat überführen. Dazu muß aber nach Überschreiten des Neutralpunktes der Lösung mit einem SO_2 -Überschuß gearbeitet werden.

3. Auf Grund dieser Erkenntnis ließen sich Vorschriften zur Herstellung von Thiosulfaten und Polythionaten angeben, nach denen bisher nicht bekannte Salze, wie das alkohollösliche Calciumtetrathionat, $\text{CaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sowie Ferropentathionat erhalten wurden.

4. Das bisher nur hypothetische Zwischenprodukt der Reaktion zwischen H_2S und H_2SO_3 wurde durch Stabilisieren mit Formaldehyd aufgefunden. Es ließ sich in bis zu 0,004-normaler Lösung in bezug auf zweiwertig positiven Schwefel herstellen. Nach seinem Verhalten in der Reduktionswirkung gegenüber Indigo gehört es nicht dem Sulfoxylsäuretypus an, sondern muß ein Abkömmling der thioschwefligen Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, sein.

5. Auf Grund der Befunde 1—4 wird eine Erklärung der Vorgänge in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit gegeben.

Berlin NW7, *Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1934.

Über aktives Chrom-(3)-oxyd¹⁾

Von H. W. KOHLSCHÜTTER

Mit 2 Figuren im Text

Einleitung

Amorphes Chrom-(3)-oxyd, das durch vorsichtiges Trocknen von gelartigem Chrom-(3)-hydroxyd erhalten wurde, kann bei Temperaturen über 100° verhältnismäßig große Mengen Wasserstoff mit leicht meßbarer Geschwindigkeit aufnehmen. Die Geschwindigkeit dieser Wasserstoffaufnahme steigt mit der Temperatur beträchtlich an; sie ist bei gleicher Temperatur und gleichem Druck an ein und derselben Substanzprobe reproduzierbar, wenn letztere unter einer von den speziellen Darstellungsbedingungen abhängigen Temperatur entwässert und wenn vor jeder Messung das zuvor aufgenommene Gas jeweils durch langandauerndes Abpumpen entfernt wurde. Das System amorphes Chrom-(3)-oxyd/Wasserstoff hat deshalb wiederholt zur Untersuchung aktivierter Adsorptionsvorgänge gedient²⁾.

Wird zur Darstellung aktiven Chrom-(3)-oxydes nach der gewöhnlich benutzten Vorschrift³⁾ Chrom-(3)-nitrat mit Ammoniak in sehr verdünnten Lösungen umgesetzt, wird das gefällte Chrom-(3)-hydroxyd nach dem Auswaschen abfiltriert, zuerst bei Temperaturen zwischen 100° und 200° an der Luft, schließlich im Vakuum bzw. im Wasserstoffstrom bei etwa 380° entwässert, dann schließt die Anwendung immer gleicher Konzentrationsverhältnisse und gleicher Entwässerungstemperaturen grobe Unterschiede im Verhalten des Endproduktes noch nicht aus. Ihr Aussehen, der Grad ihrer Aktivität und der Temperaturbereich, in welchem sie ihre maximale Aktivität

¹⁾ 3. Mitteilung zur Chemie fester Oberflächen. 2. Mitt. Z. phys. Chem. A 170 (1934), 300.

²⁾ J. HOWARD, Thesis, Princeton University (1933); Trans. Faraday Soc. 30 (1934), 278; J. PACE, H. S. TAYLOR, Journ. chem. Physics. 2 (1934), 578; H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. phys. Chem. A 170 (1934), 300.

³⁾ W. A. LAZIER, J. V. VAUGHEN, Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 3080, besonders S. 3084 und 3092.

erreichen oder behalten, hängt von weiteren Faktoren bei der Darstellung ab.

Da sich strukturelle Verschiedenheiten von Chrom-(3)-hydroxyden zum Teil schon in Farbunterschieden andeuten, erkennt man rasch den wesentlichen Einfluß der Fällungsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften des gefällten Hydroxydes und des aus ihm durch stufenweise Entwässerung entstehenden (amorphen, immer noch etwas wasserhaltigen) Oxydes. Durch Variation der Fällungsgeschwindigkeit können in verdünnter Chrom-(3)-nitratlösung mit Ammoniak alle Übergänge von äußerst feinteiligen, fast weißen bis zu blaugrünen grobflockigen, beim Sedimentieren und Auswaschen sich deutlich verschieden verhaltenden Hydroxydniederschlägen erhalten werden, die zweifellos nicht nur durch verschiedene Teilchengrößen, sondern zum Teil auch durch verschiedene molekulare Struktur zu charakterisieren sind. Koordinationschemische und valenzchemische Formulierungen sind dabei möglich¹⁾. Die strukturellen Unterschiede der Hydroxydpräparate gehen bei dem stufenweisen Trocknungsvorgang nicht vollständig verloren und müssen sich infolgedessen auch noch auf die strukturelle Beschaffenheit der entsprechenden Oxyde auswirken, solange die Entwässerung nicht durch zu hohes und langdauerndes Erhitzen zum völlig wasserfreien und völlig rekristallisierten Chrom-(3)-oxyd getrieben wird²⁾.

Die Kenntnis der Struktureinflüsse ist für das Verständnis aktivierter Adsorption an festen Stoffen notwendig. Bevor jedoch kompakt-disperse Adsorbentien von der Art amorpher Chrom-(3)-oxyde systematisch unter strukturellen Gesichtspunkten darauf hin untersucht werden können, muß festgestellt werden, in welchem Ausmaß und in welcher Richtung überhaupt Variationen der Darstellungsbedingungen des Oxydes diejenigen Erscheinungen beeinflussen, die als aktivierte Adsorption bezeichnet werden.

Im folgenden sind zunächst nur zwei Chrom-(3)-oxyde in bezug auf ihre Adsorptionseigenschaften miteinander verglichen, deren

¹⁾ A. HANTZSCH u. E. TORKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 60.

²⁾ Die Möglichkeit einer weitgehenden Alterung, durch welche strukturelle Unterschiede der Hydroxyde verwischt werden können, besteht vor allem beim Erhitzen der noch viel Wasser enthaltenden Präparate bei 120°. Sobald die Präparate im Hochvakuum entwässert werden, können sich strukturelle Unterschiede auch bei höheren Temperaturen sehr lange erhalten; vgl. H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 197; Alterung von Chrom-(3)-hydroxyden: K. KLANFER, F. PAVELKA, Koll.-Ztschr. **57** (1931), 324 u. a.

zugehörige Hydroxyde aus gleichartigen und gleichkonzentrierten Lösungen in verschiedener Weise gefällt wurden.

Darstellung und Adsorptionseigenschaften

Chrom-(3)-oxyd I: In je 5 l 0,1 n-Chrom-(3)-nitratlösung¹⁾ wurden bei 20° 2,5 l 0,1 n-Ammoniaklösung unter intensivem Rühren sehr langsam zugetropft. Bei fortgesetztem, 2stündigem Rühren verschwand die bis dahin entstandene Fällung weitgehend, indem das überschüssige Chrom-(3)-salz das Chrom-(3)-hydroxyd zum Teil peptisierte bzw. in komplexer Form löste. Bei dem weiteren langsamen Zusatz von 2,5 l 0,1 n-Ammoniaklösung schied sich allmählich dunkelgrünes Hydroxyd in grobflockiger Form ab²⁾. Dieses ließ sich durch Dekantieren leicht bis zur NO₃'-Freiheit auswaschen und filtrieren. Die Trocknung bei 120° an der Luft führte zu vollständig schwarzen Präparaten, die bei leichtem Druck zu harten, groben Stücken mit glänzender Bruchfläche zerfielen und deren Beschaffenheit sich bei dem Trocknen im Wasserstoffstrom und im Vakuum bei 218°, 300°, 380° nicht mehr änderte.

Chrom-(3)-oxyd II: Rasches und ununterbrochenes Eingießen von 5 l 0,1 n-Ammoniaklösung in je 5 l 0,1 n-Chrom-(3)-nitratlösung bei 20° und intensivem Rühren führten zu ganz hellen, zuerst weißlichen Hydroxydniederschlägen, die beim Auswaschen zur NO₃'-Freiheit peptisierten und durch Zentrifugieren vom überstehenden Wasser getrennt werden mußten. Ihre Trocknung bei 120° an der Luft ergab schwarze, etwas grünschimmernde und lockere Präparate ohne allen Glanz. Wie Chrom-(3)-oxyd I wurden sie stufenweise bei 218°, 300°, 380° im Vakuum und Wasserstoffstrom weiter getrocknet. Der grüne Schimmer auf ihnen nahm dabei zu, schließlich waren sie ganz grün.

Die Aufnahmegeschwindigkeiten für Wasserstoff bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (1 Atm.) wurden an Chrom-(3)-oxyd I und II erst allmählich, d. h. nach mehrtägigem Abpumpen bei 380° und wiederholter Adsorption und Desorption von Wasserstoff reproduzierbar. Beide Präparate wurden zunächst nie über 380° erhitzt und vor den einzelnen Messungen immer 7 Stunden bei dieser Temperatur evakuiert. Später wurden sie 7 Stunden bei 420°, 460° bzw. 510° evakuiert und nach dieser Vorbehandlung auf

¹⁾ Berechnung mit $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; (x etwa 9).

²⁾ Ein geringer Überschuß von Ammoniak ist notwendig.

ihr Adsorptionsverhalten hin wie vorher untersucht. Fig. 1 enthält Ausschnitte einiger so gewonnener Kurven.

Die Reproduzierbarkeit der Aufnahmegeschwindigkeit für Wasserstoff an Chrom-(3)-oxyd I wurde dadurch etwas beeinträchtigt, daß dieses Präparat bei 380° einen ganz geringen, mit der Abpumpzeit sich praktisch nicht ändernden Dampfdruck ($< 0,5$ mm) entwickelte

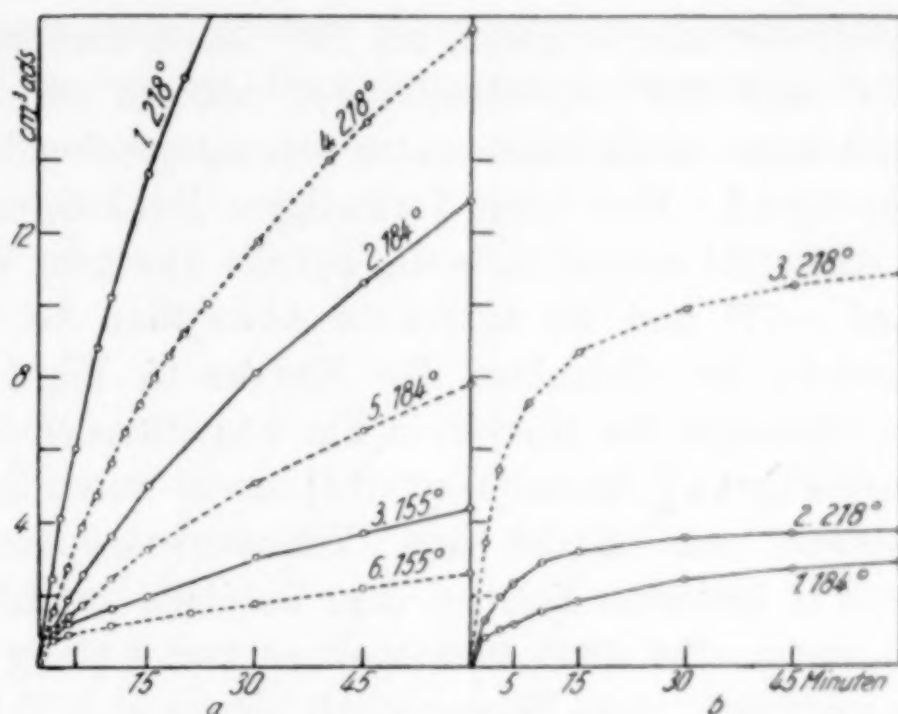


Fig. 1

a) Chrom-(3)-oxyd I: 1, 2 und 3 (—) Adsorptionsgeschwindigkeiten bei 155° , 184° , 218° und 1 Atm. nach dem Erhitzen auf max. 380° . 4, 5 und 6 (---) Adsorptionsgeschwindigkeiten bei 155° , 184° , 218° nach 7stündigem Erhitzen auf 510° .

b) Chrom-(3)-oxyd II: 1, 2 (—) Adsorptionsgeschwindigkeiten bei 184° , 218° und 1 Atm. nach dem Erhitzen auf max. 380° . 3 (---) Adsorptionsgeschwindigkeit bei 218° nach 7stündigem Erhitzen auf 218° .

Die Kurven a) und b) sind für gleiche Mengen Cr_2O_3 berechnet

und sich infolgedessen seine Struktur bei häufiger Wiederholung der Versuche vermutlich etwas änderte. Eine früher gegebene Tabelle läßt die Grenzen der Reproduzierbarkeit erkennen¹⁾. Seine schwarze Farbe und seinen Glanz behielt Chrom-(3)-oxyd I auch dann, wenn es über lange Zeiten bei 420° und 460° abgepumpt wurde. Nach solcher Behandlung sank der Gleichgewichtswert für die Adsorption von Wasserstoff bei -77° und 1 Atm. (VAN DER WAALS'sche Adsorption) deutlich. Die geringe Abnahme der Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei 184° und 1 Atm. (aktivierte Adsorption) lag dagegen noch innerhalb der Fehlergrenzen. Erst nach dem Er-

¹⁾ H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. phys. Chem. A 170 (1934), 303.

hitzen über 500° sank auch die Adsorptionsgeschwindigkeit merklich. Die Volumenbeanspruchung des Präparates blieb praktisch konstant; sein Glanz wurde etwas geringer. Sein Wassergehalt betrug bei Beginn der Messungen (Temperatur beim Evakuieren 380°) etwa $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, am Ende (Temperatur beim Evakuieren 510°) $0,15 \text{ H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Chrom-(3)-oxyd II nahm nach langem Evakuieren bei max. 380° Wasserstoff nur sehr langsam, bei 155° kaum meßbar auf. Die ersten bei 184° und 218° reproduzierbaren Kurven der Aufnahmegeschwindigkeit lagen beträchtlich unter den entsprechenden Kurven für Chrom-(3)-oxyd I. Erst nach 7stündigem Evakuieren bei 510° konnte seine Aktivität sowohl in bezug auf die VAN DER WAALS'sche Adsorption bei -77° und die aktivierte Adsorption bei 218° stark gesteigert werden; der Charakter der Kurven in Fig. 1b ist verschieden vom Charakter der Kurven in Fig. 1a; offensichtlich streben die Kurven der Fig. 1a [Chrom-(3)-oxyd I] einem wesentlich höheren Gleichgewichtswert zu. Farbe und Volumenbeanspruchung von Chrom-(3)-oxyd II änderten sich bei dem Erhitzen auf höhere Temperatur nicht mehr. Bei 380° entwickelt es von Anfang an keinen meßbaren Dampfdruck. Sein Wassergehalt betrug $< 0,05 \text{ H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Benutzte man die Kurven in Fig. 1 zur rein formalen Berechnung von „Aktivierungsenergien“ (E) nach

$$E = 2,303 \cdot 1,99 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{v_1}{v_2}^1,$$

dann ergaben sich für gleiche Temperaturbereiche (z. B. zwischen 184° und 218°) überall annähernd gleiche Werte für E in den Grenzen $20 \pm 2 \text{ kcal}$. Eine eindeutige Abhängigkeit des E von der Menge adsorbierten Gases oder von der Vorbehandlung des Oxydes war mit den gegebenen Daten nicht festzustellen. Für Chrom-(3)-oxyd I konnte die Berechnung über einen weiteren Bereich der adsorbierten Gasmenge als für Chrom-(3)-oxyd II durchgeführt werden; sie war infolgedessen für letzteres weniger genau als für ersteres; für beide Präparate hat sie nur als Überschlagsrechnung zu gelten.

Geschwindigkeitskurven bei sog. aktivierter Adsorption von Gasen an festen Stoffen sind gegenwärtig noch nicht durch eine allgemein gültige Gleichung zu beschreiben. Man ist berechtigt, die Anwendung verschiedener Beziehungen zwischen der aufgenommenen Gasmenge (v) und der Zeit (t), z. B. auch der Beziehung

$$v = k \cdot \sqrt{t}$$

¹⁾ v_1 und v_2 Adsorptionsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen T_1 und T_2 .

zu versuchen. Die Gültigkeit der letzteren würde andeuten, daß die Geschwindigkeit der Gasaufnahme durch einen diffusionsartigen Vorgang, d. h. einen mit zunehmender Gasaufnahme zunehmenden Diffusionsweg bestimmt wird und daß die eigentliche Reaktion des Gases mit dem festen Stoffe schneller als die Diffusion zum Reaktionsort stattfindet¹⁾. Die durch manche Erscheinungen gestützte Auffassung der aktivierten Adsorption als Oberflächenvorgang²⁾ würde im Fall kompakt-disperser Adsorbentien dadurch nicht berührt. Aus Fig. 2, in welcher die entsprechend umgerechneten Kurven der

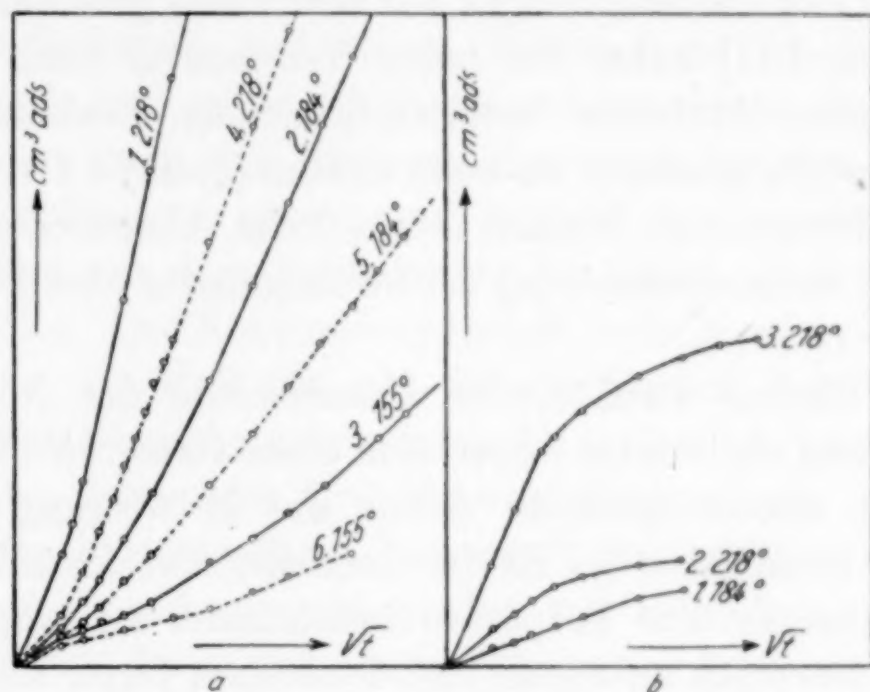


Fig. 2

Fig. 1 eingetragen sind, folgt, daß die Beziehung $v = k \cdot \sqrt{t}$ weder bei Chrom-(3)-oxyd I noch II in einfacher Weise erfüllt wird; bei Chrom-(3)-oxyd II gilt sie nur für den Beginn der Gasaufnahme. Immerhin bringt auch diese Berechnungsart der Meßdaten einen gewissen Unterschied im Verhalten der beiden Präparate zum Ausdruck³⁾.

Folgerungen

1. Gute Präparate aktiven, d. h. zur aktivierten Adsorption von Wasserstoff besonders befähigten Chrom-(3)-oxydes aus Chrom-(3)-hydroxyd werden durch langsame und unterbrochene Fällung

¹⁾ K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. **39** (1933), 316, besonders S. 318ff.

²⁾ J. HOWARD, Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 278.

³⁾ Dasselbe gilt, wenn die Kurven der Fig. 1 mit Hilfe der Beziehung $v = k \cdot \log t + \text{const.}$ umgerechnet werden, die, wie $v = k \cdot \sqrt{t}$ manche Anlaufvorgänge richtig wiedergibt. W. KÖSTER, G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 196.

des Hydroxyds aus verdünnten Chrom-(3)-salzlösungen erhalten [Chrom-(3)-oxyd I].

2. Das Aussehen und das Adsorptionsverhalten der unter sonst gleichen Bedingungen aus rasch und aus sehr langsam gefällten Hydroxyden entstandenen Chrom-(3)-oxyde deuten an, daß die durch die verschiedenartige Fällung bedingten strukturellen Unterschiede der Hydroxyde solange strukturelle Unterschiede der entsprechenden Oxyde bedingen, als nicht vollständige Rekristallisation der letzteren durch hohes und langandauerndes Erhitzen stattfindet.

3. Auch das Chrom-(3)-oxyd aus sehr rasch gefälltem Hydroxyd [Chrom-(3)-oxyd II] nahm bei hoher Temperatur noch Wasserstoff auf. Die seine Aktivität beeinträchtigenden Bestandteile waren jedoch wesentlich schwerer als beim Chrom-(3)-oxyd I von der Oberfläche zu entfernen; sie können letzte (beim Auswaschen des Hydroxydes nicht mehr erkennbare) Verunreinigungen oder letzte Wasserreste sein.

4. Der Einfluß struktureller Unterschiede des Adsorbens auf die Erscheinung aktivierter Adsorption eines Gases wird im speziellen Fall aktiver Chrom-(3)-oxyde durch die Mitwirkung der letzten Wasserreste kompliziert¹⁾. Es ist zunächst zweckmäßiger, anstatt verschieden hergestellte Präparate miteinander zu vergleichen, die aktivierte Adsorption an einem und demselben Oxyd während seines Überganges vom amorphen, noch wasserhaltigen bis zum rekristallisierten und ganz wasserfreien Zustand zu verfolgen und die zugehörigen „Aktivierungsenergien“ in einem engeren Temperaturbereich, als es bis jetzt geschehen ist, zu bestimmen.

Die Versuche wurden mit Mitteln der Rockefeller Foundation (Fellowship 1933/34) und des Frick Chemical Laboratory, Princeton University, durchgeführt.

¹⁾ Vgl. H. S. TAYLOR u. H. DIAMOND, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 1821; H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. phys. Chem. A **170** (1934), 306.

Princeton, N. J. (U.S.A.).

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1934.

Über die bei der Reduktion der Mischungen von Eisenoxyd mit einigen anderen Oxyden auftretenden Phasen

VON ERNST JENCKEL

Mit 7 Figuren im Text

Von R. SCHENCK und seinen Mitarbeitern ist die Reduktion des Eisenoxyds und seiner Mischungen mit anderen Oxyden verfolgt worden, indem man der Mischung der Oxyde portionsweise Sauerstoff mit Kohlenoxyd entzog und zugleich den Gehalt an Kohlendioxyd in dem mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen Gase feststellte. Der Kohlendioxydgehalt, oder genauer der Ausdruck $(\text{CO}_2/\text{CO})^2$, ist ein Maß für den Sauerstoffdruck der Oxyde. Die SCHENCK'schen Versuche geben daher die isothermen Sauerstoffdrucke über den Ein-, Zwei- oder Drei-Phasengleichgewichten in einem Teilausschnitt der Systeme Eisen-Sauerstoff-drittes Element an.

Im folgenden soll versucht werden, mit Hilfe der experimentellen Daten SCHENCK's die in den Dreistoffsystemen Fe-O-drittes Element bei der Versuchstemperatur auftretenden Phasen durch graphische Darstellung der Zustandsfelder zu ermitteln. Dieses Verfahren ist zwar in einfachen Fällen, wie bei den Mischungen mit BeO überflüssig, führt aber schon bei den Mischungen mit SiO_2 , MnO , MgO , Al_2O_3 und Cr_2O_3 zu einer quantitativen Übersicht und in komplizierten Fällen, wie bei den Mischungen mit P_2O_5 und ZnO , zu neuen Erkenntnissen. Obwohl nur je drei verschiedene Mischungen reduziert worden sind, gelangt man doch zu einer in sich geschlossenen Folge von Zustandsfeldern, abgesehen von den Mischungen mit TiO_2 für die, auch unter Benutzung von SCHENCK's Annahmen, die Zustandsfelder nicht widerspruchlos ermittelt werden konnten, wohl weil die Anzahl der untersuchten Mischungen (drei) nicht ausreicht. Die Mischungen mit CaO sollen hier nicht diskutiert werden, da sie zur Zeit einer experimentellen Neubearbeitung unterliegen¹⁾.

¹⁾ Das Ergebnis dieser Bearbeitung sollte abgewartet werden; eine kürzlich erschienene Untersuchung von F. KANZ, E. SCHEIL und E. H. SCHULZ über Gleichgewichte des Eisens und Sauerstoff mit Silicium, Calcium und Phosphor [Arch. Eisenhüttenw. 8 (1934/1935), 67] veranlaßt mich jedoch zur Mitteilung dieser Arbeit.

Das so ermittelte Zustandsdiagramm gestattet nun umgekehrt, die SCHENCK'schen Abbaudiagramme für jede beliebige Mischung von Fe_2O_3 mit dem betreffenden zugesetzten Oxyd im voraus anzugeben.

Die graphische Darstellung der Zustandsfelder

Entzieht man einer Mischung der Oxyde Sauerstoff, so bewegt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei Verwendung von Dreieckskoordinaten mit den Ecken Fe–O–drittes Element auf einer Geraden (Bodenkörpergerade) von der Sauerstoffecke fort, gleichgültig welches Oxyd der Mischung tatsächlich reduziert wird. Der Sauerstoffdruck und damit der CO_2 -Gehalt des Gases bleibt konstant, solange sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers innerhalb der Fläche eines Dreiphasendreiecks bewegt und ändert sich stetig innerhalb eines Zwei- oder Einphasenfeldes¹⁾. Der CO_2 -Gehalt des Gases ändert sich beim Übergang des Bodenkörpers aus einem Dreiphasenfeld in ein anderes Dreiphasenfeld sprunghaft, in ein Zweiphasenfeld unter Bildung eines Knicks. Trägt man in das Konzentrationsdreieck die den verschiedenen Mischungen entsprechenden Bodenkörpergeraden ein, und markiert auf diesen, wie es in den folgenden Figuren geschehen ist, die Punkte, an denen die entsprechenden Abbaudiagramme Sprünge und Knicke zeigen, so lassen sich mit diesen Markierungen und unter Verwendung des bekannten binären Systems Fe–O²⁾ die Zustandsfelder sinngemäß konstruieren. Auch die manchmal bekannten Systeme Fe_2O_3 -Zusatzoxyd und FeO-Zusatzoxyd, ferner mineralogische und sonstige Erfahrungen sind hinzuzuziehen. Über die Anzahl und Zusammensetzung der Phasen eines Bodenkörpers mit etwa 100% CO_2 lassen sich aus dem Abbaudiagramm keine Angaben machen. — Die Löslichkeit des Sauerstoffs im metallischen Eisen wurde vernachlässigt.

In SCHENCK's Abbaudiagrammen ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers meist durch die Angabe der Atome Sauerstoff auf 3 Atome Eisen gekennzeichnet unter der Annahme, daß das zugesetzte Oxyd nicht reduziert wurde. Um hieraus die Markierungen auf den Bodenkörpergeraden zu erhalten, errechnet man aus SCHENCK's Angaben die Atom-% Sauerstoff, trägt diese auf der Fe–O-Seite des Konzentrationsdreiecks auf und zieht von hier eine Gerade zu dem Konzentrationspunkt des zugesetzten Oxydes. Der Schnittpunkt mit der Bodenkörpergeraden ergibt die gesuchte Markierung.

¹⁾ Es sollen hier nur die festen Phasen, nicht die Gasphase gezählt werden.

²⁾ R. SCHENCK u. TH. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 113.

In den folgenden Figuren ist der Ausschnitt Fe-Fe₂O₃-zugesetztes Oxyd behandelt. Dabei wurde die Eisenecke, um Raum zu sparen, fortgelassen; dennoch lassen die Figuren die Lage der Zustandsfelder, an denen die metallische Phase beteiligt ist, erkennen. Die Zustandsfelder selbst sind durch ausgezogene, oder wenn unsicher, durch gestrichelte Linien begrenzt. Die punktierten Geraden bedeuten die Bodenkörpergeraden, deren Lage möglichst aus Analysenwerten festgestellt wurde. Außerdem verbinden punktierte Geraden die Eisenoxyde mit dem zugesetzten Oxyd, entsprechend den Vertikalen in SCHENCK's Abbaudiagrammen; letztere sind keine Grenzlinien von Zustandsfeldern. Die zugehörigen CO₂-% sind den Zustandsfeldern einbeschrieben.

1. Das System Fe-Fe₂O₃-BeO (Fig. 1)¹⁾

Das BeO bildet mit den Eisenoxiden weder Mischkristalle noch Verbindungen; daher zeigen die Abbaukurven der BeO-haltigen

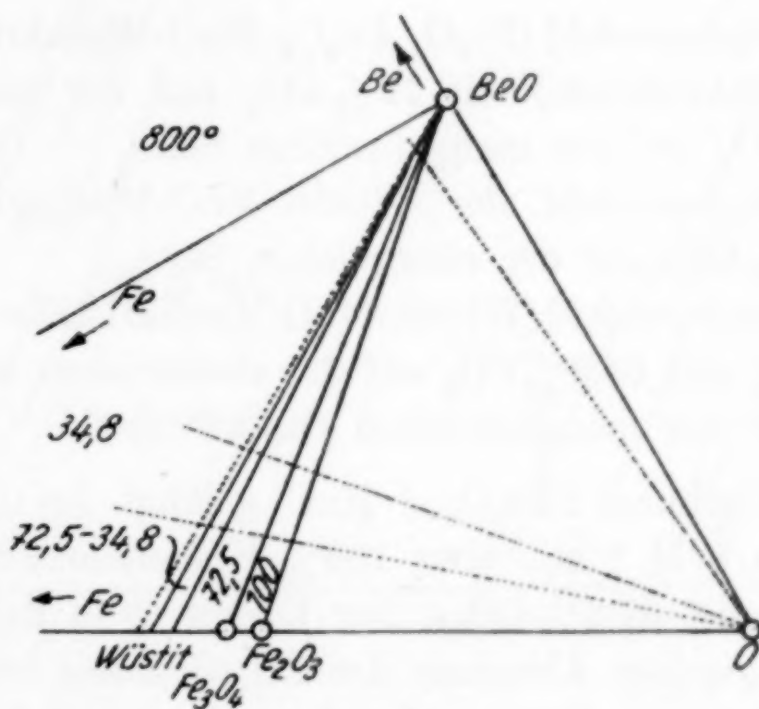


Fig. 1

Präparate keine Abweichung von der des reinen Fe_2O_3 . Wie Fig. 1 zeigt, existieren bei 800° folgende Zustandsfelder:

1. Das Feld ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--BeO}$) mit 100% CO_2 .
2. Das Dreiphasenfeld ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Wüstit--BeO}$) mit 72,5% CO_2 .
3. Das Zweiphasenfeld (Wüstit--BeO) mit 72,5—34,8% CO_2 .
4. Das Dreiphasenfeld (Wüstit--Fe--BeO) mit 34,8% CO_2 .

¹⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. WILLEKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 1.

In Fig. 1 ist der Übersichtlichkeit halber auch die Sauerstoff-ecke mit den sich schneidenden Bodenkörpergeraden wiedergegeben; in den folgenden Figuren ist diese Ecke fortgelassen.

2. Das System Fe-Fe₂O₃-SiO₂¹⁾

Auf den Abbaukurven der Mischungen von Fe₂O₃ mit SiO₂ macht sich nur die Verbindung 2FeO·SiO₂ bemerkbar. Auch im übrigen stimmte meine Darstellung mit der von KANZ, SCHEIL und SCHULZ²⁾ mitgeteilten überein.

3. Das System Fe-Fe₂O₃-MnO (Fig. 2, S. 381)³⁾

Dieses System ist gekennzeichnet durch die völlige Mischbarkeit des Spinells Fe₂O₃·MnO mit Fe₃O₄ und der des Wüstit mit MnO. Es existieren daher folgende Felder:

1. Das Feld (Fe₂O₃ und Fe₃O₄-Fe₂O₃·MnO-Mischkristalle) mit 100% CO₂.
2. Das Zweiphasenfeld (Fe₃O₄-Fe₂O₃·MnO-Mischkristalle-Wüstit-MnO-Mischkristalle) mit 72% CO₂ auf der eisenreichen und 100% CO₂ auf der manganreichen Seite.
3. Das Einphasenfeld der Wüstit-MnO-Mischkristalle mit 35 bis 72% CO₂ auf der eisenreichen Seite.
4. Das Zweiphasenfeld (Wüstit-MnO-Mischkristalle-Fe-Mn-Mischkristalle) mit 34,2% CO₂ auf der eisenreichen und weniger als 13% auf der manganreichen Seite.

Nur die Mischung 2Fe₂O₃ + MnO gelangt bei der Reduktion zunächst in das Feld 1 mit etwa 100% Kohlendioxyd; gemessen ist nur ein Punkt mit 97,2% CO₂. Der Übergang in das Feld 2 sollte mit einer sprunghaften Abnahme des CO₂-Gehaltes bei 4,25 Atomen Sauerstoff auf 3 Atome Eisen verbunden sein, was jedoch die Abbaukurve nicht erkennen läßt, da sie an dieser Stelle zu wenig Meßpunkte enthält. Im Feld 2 sinkt der CO₂-Gehalt langsam bis auf 81,5%, in Feld 3 schnell auf 31% und in Feld 4 weiter sehr langsam. Ganz ähnlich fällt über der Mischung Fe₂O₃ + MnO, die praktisch Feld 1 nicht mehr berührt, der CO₂-Gehalt von etwa 94% auf 86% und dann auf 28%. Die Mischung Fe₂O₃ + 8MnO läßt nur noch einen

¹⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. LAYMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 129.

²⁾ F. KANZ, E. SCHEIL u. E. H. SCHULZ, l. c.

³⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. WILLEKE, l. c.

fast sprunghaften Abfall von 100 auf 13% CO_2 erkennen, wegen der geringen Breite des Wüstits-MnO-Mischkristallfeldes.

Da die Konoden¹⁾ der Zweiphasenfelder von den Bodenkörpergeraden im allgemeinen geschnitten werden, so muß auch der CO_2 -Gehalt beim Durchqueren dieser Felder sinken. Im Felde 2 sinkt der CO_2 -Gehalt über der Mischung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ nur wenig, von

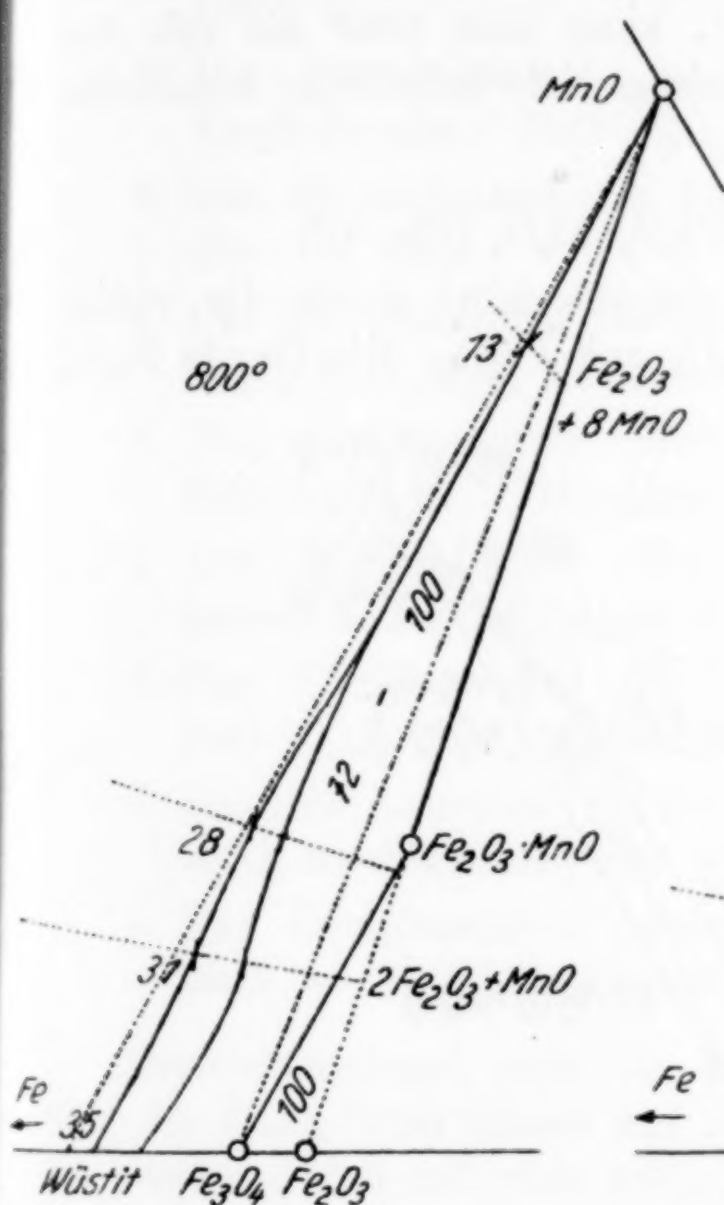


Fig. 2

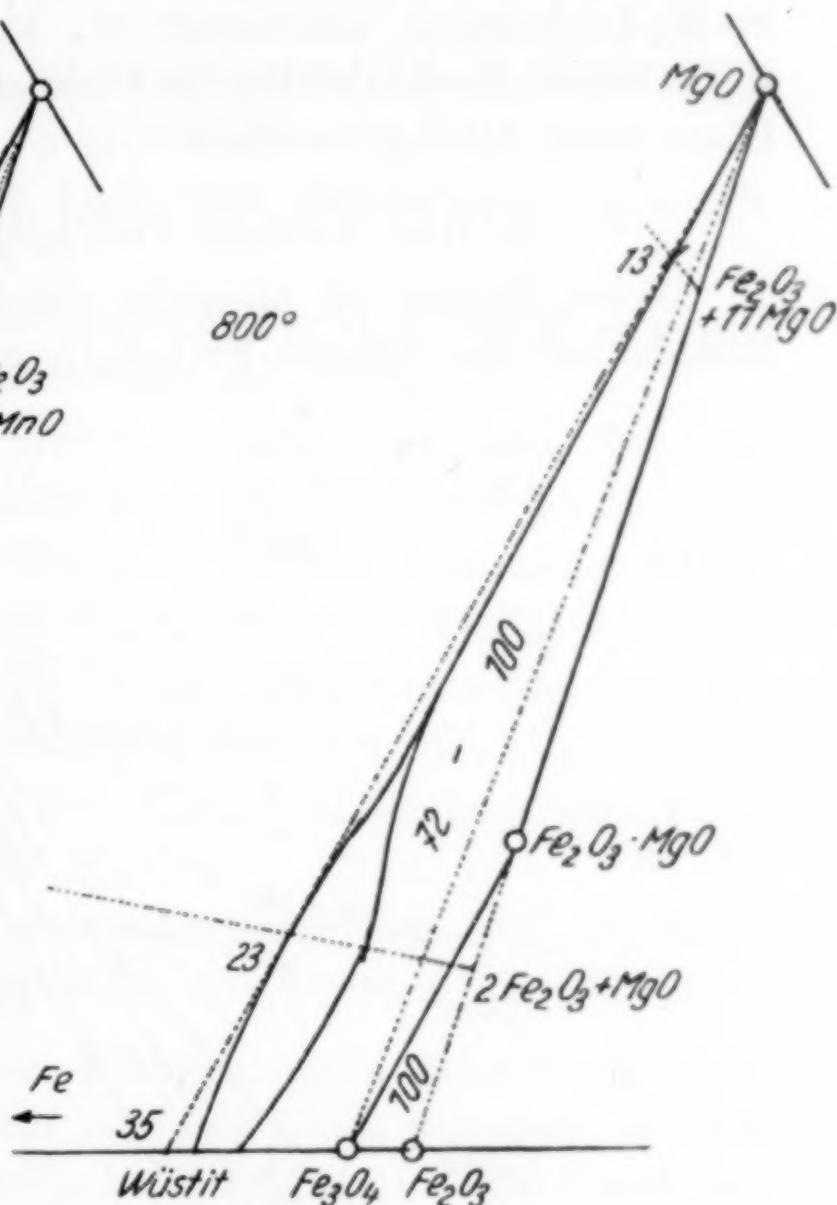


Fig. 3

etwa 85,5—81,5%, denn die Konoden verlaufen mit der Bodenkörpergeraden fast parallel, über der Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ stärker von 100 auf 86% — die Konoden schneiden die Bodenkörpergerade steiler — und über der Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{MnO}$ sollte der CO_2 -Gehalt relativ am stärksten sinken, was aber in rund 100%iger CO_2 nicht zu beobachten ist. Im Felde 4 verlaufen die Bodenkörper-

¹⁾ Als Konode bezeichnet man eine Gerade, die zwei miteinander im Gleichgewicht befindliche Phasen verbindet. Jedes Zweiphasenfeld ist mit einer Schar von Konoden überzogen zu denken. Konoden sind in die Figuren dieser Arbeit nicht eingetragen.

gerade den Konoden fast parallel, so daß der CO_2 -Gehalt nur sehr langsam abnehmen kann.

4. Das System Fe-Fe₂O₃-MgO (Fig. 3, S. 381)¹⁾

Dieses System ähnelt sehr dem mit MnO , entsprechend den fast gleichen Ionenradien des Mg und des Mn . Eine besondere Besprechung ist daher überflüssig. Da das Zustandsdiagramm der Fe-Mg -Legierungen unbekannt ist, kann man über die mit den MgO -Wüstit-Mischkristallen im Gleichgewicht befindliche metallische Phase keine Aussage machen.

5. Das System Fe-Fe₂O₃-Al₂O₃ (Fig. 4)²⁾

Dieses System ist ebenfalls charakterisiert durch die völlige Mischbarkeit der Spinelle $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 . Die Oxyde Fe_2O_3

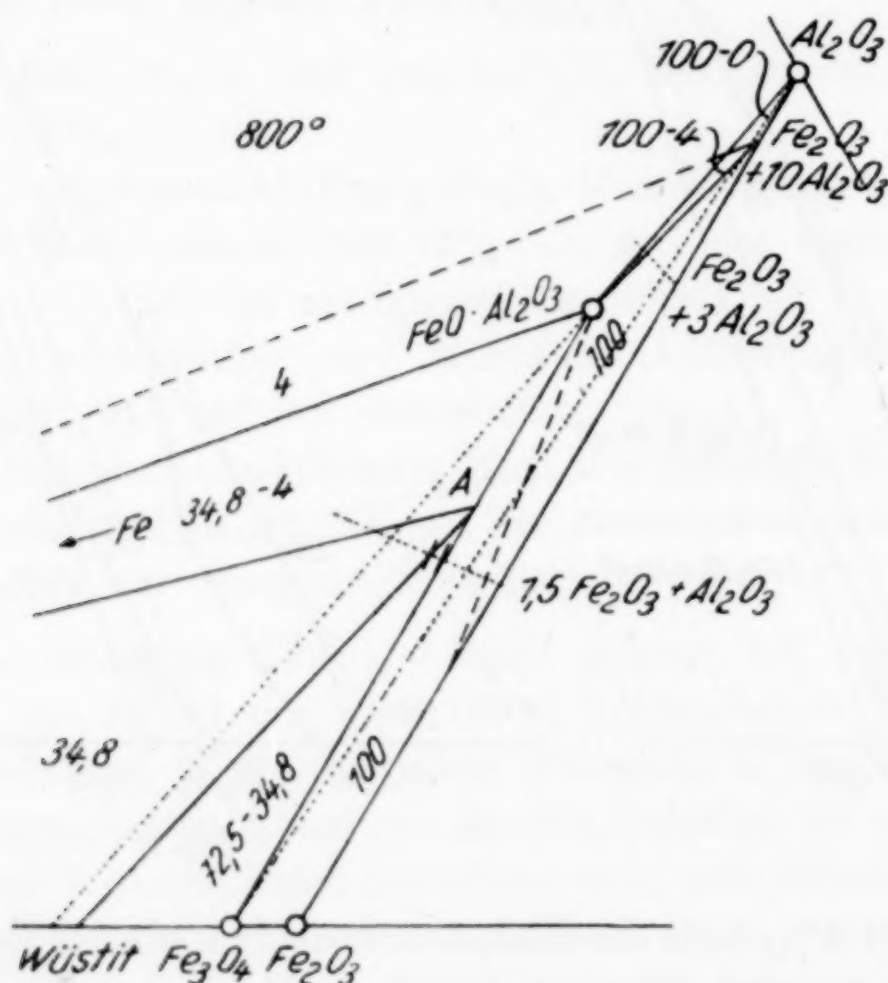


Fig. 4

und Al_2O_3 sind nur beschränkt ineinander löslich, und zwar nimmt Fe_2O_3 15³⁾ oder 25^{0/4)} Al_2O_3 und Al_2O_3 sehr wenig⁴⁾ oder

¹⁾ R. SCHENCK u. TH. DINGMANN, l. c.

²⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. WILLEKE, l. c.

³⁾ W. C. HANSEN u. L. T. BROWNMILLER, Amer. Journ. Sc. Silliman [5] 15 (1928), 225.

⁴) L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. **60** (1930), 544.

20⁰/₀¹⁾ Fe₂O₃ auf. Die graphische Darstellung der Zustandsfelder aus den Abbaukurven führt zu etwa 10 Gew.-% Fe₂O₃ im Al₂O₃. Es wird die Existenz folgender Zustandsfelder bei 800° angenommen:

1. Das Feld (eisenreiche Fe₂O₃-Al₂O₃-Mischkristalle — aluminiumreiche Fe₂O₃-Al₂O₃-Mischkristalle — FeO·Al₂O₃) mit 100⁰/₀ CO₂.
2. Das Zweiphasenfeld (aluminiumreiche Fe₂O₃-FeO-Al₂O₃-Mischkristalle — FeO·Al₂O₃) mit 100—4⁰/₀ CO₂.
3. Das Einphasenfeld des Fe₂O₃ und FeO-haltigen Al₂O₃ mit 100—0⁰/₀ CO₂.
4. Das Zweiphasenfeld (eisenreiche Fe₂O₃-Al₂O₃-Mischkristalle — Fe₃O₄-FeO·Al₂O₃-Mischkristalle) mit 100⁰/₀ CO₂.
5. Das Zweiphasenfeld (Wüstit — der eisenreiche Teil der FeO·Al₂O₃-Fe₃O₄-Mischkristalle) mit 72,5—34,8⁰/₀ CO₂.
6. Das Dreiphasenfeld (Wüstit-Fe — ein bestimmter Mischkristall A der FeO·Al₂O₃-Fe₃O₄-Reihe) mit 34,8⁰/₀ CO₂.
7. Das Zweiphasenfeld (Fe — der aluminiumreiche Teil der FeO·Al₂O₃-Fe₃O₄-Mischkristalle) mit 34,8—4⁰/₀ CO₂.
8. Das Dreiphasenfeld (Fe-FeO·Al₂O₃ — aluminiumreicher FeO-Al₂O₃-Mischkristalle) mit 4⁰/₀ CO₂.
9. Das Zweiphasenfeld (aluminiumreiche FeO-Al₂O₃-Mischkristalle — Fe-Al-Mischkristalle) mit 4—0⁰/₀ CO₂.

Dementsprechend wird die Mischung Al₂O₃ + 1,5 Fe₂O₃ noch über die Fe₃O₄-Stufe hinaus mit rund 100⁰/₀ CO₂ reduziert; es folgt ein steiler Abfall auf etwa 56⁰/₀ beim Eintritt in Feld 5 und anschließend ein allmählicher Abfall auf 34,8⁰/₀ bis zum Eintritt in Feld 6; im Feld 7 erfährt der CO₂-Gehalt eine langsame Abnahme, deren Beginn SCHENCK's Tabellen noch eben anzeigen. Über der Mischung 3 Al₂O₃ + Fe₂O₃ sinkt der CO₂-Gehalt beim Durchschreiten des Feldes 2 allmählich von 100 auf 4⁰/₀ und bleibt dann im Feld 8 auf diesem Wert stehen. Über der Mischung 10 Al₂O₃ + Fe₂O₃ sinkt der CO₂-Gehalt mit dem Eintritt in das Feld 3 homogener Mischkristalle zunächst fast sprunghaft und dann langsam; die Abbaukurve wurde, ohne das Feld ganz zu durchqueren, bis zu 3⁰/₀ CO₂ verfolgt.

¹⁾ L. PASSERINI, l. c.

Die bei 900° erhaltenen Abbaukurven weichen von den bei 800° erhaltenen, die obiger Betrachtung zugrunde liegen, kaum ab und geben daher dieselben Zustandsfelder. Nur die Zusammensetzung des mit Eisen und eisenreichem Wüstit im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalls A erscheint etwas zum Spinell $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ verschoben, woraus folgt, daß diesem Mischkristall keine Verbindung entsprechen kann.

6. Das System $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Fig. 5)¹⁾

ist dem vorangehenden weitgehend ähnlich, jedoch lösen sich die Oxyde Fe_2O_3 und Cr_2O_3 vollständig ineinander^{2) 3)}. In Fig. 5 ist

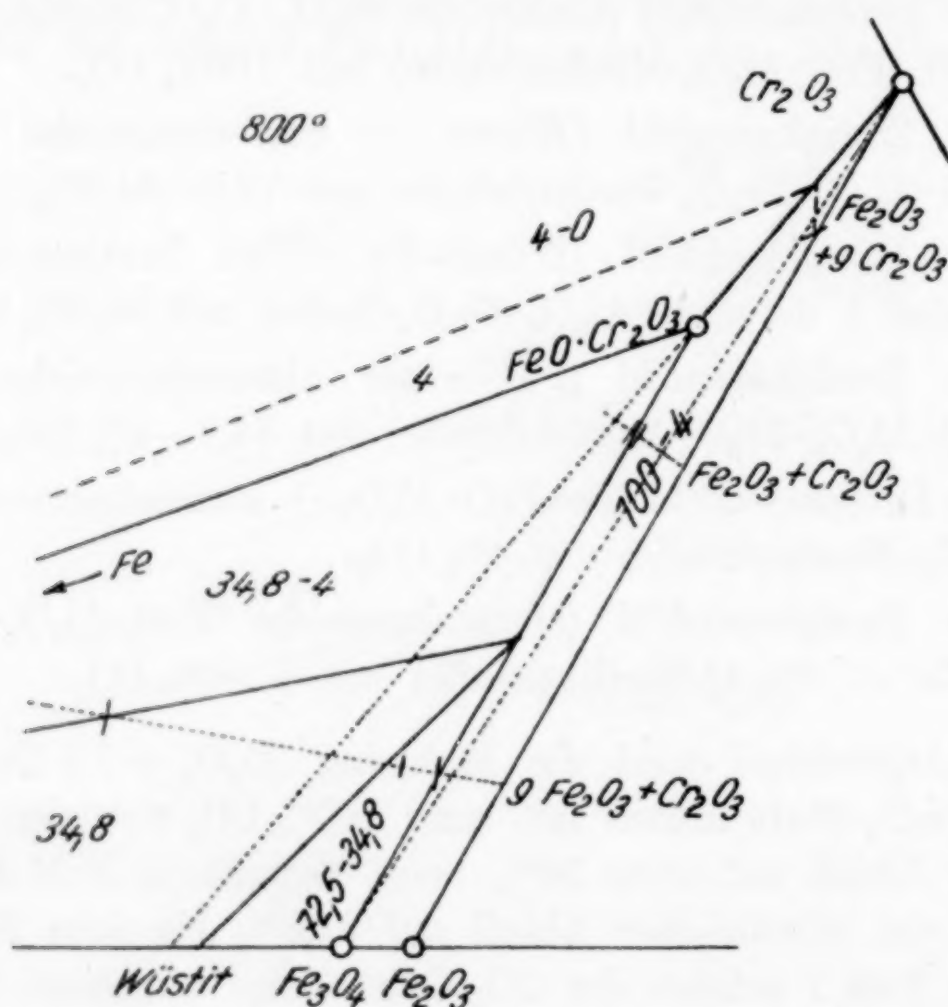


Fig. 5

völlige Mischbarkeit des Cr_2O_3 mit Fe_2O_3 , beschränkte wie beim Al_2O_3 , mit dem Spinell angenommen, womit sich der Verlauf der Abbaukurve der Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{Cr}_2\text{O}_3$ erklärt. Die übrigen Zustandsfelder entsprechen völlig denen der Mischungen mit Al_2O_3 .

¹⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. LAYMANN, l. c.

²⁾ W. C. HANSEN u. L. T. BROWNMILLER, l. c.

³⁾ L. PASSERINI, l. c.

7. Das System Fe-Fe₂O₃-P₂O₅ (Fig. 6)¹⁾

In diesem System tritt ein merkwürdiges blaues²⁾ Ferro-Ferri-phosphat auf, vielleicht Fe₃O₄·2P₂O₅. Das blaue Phosphat wurde auch sonst beobachtet³⁾. Ferner existieren das Ferri- und das Ferro-

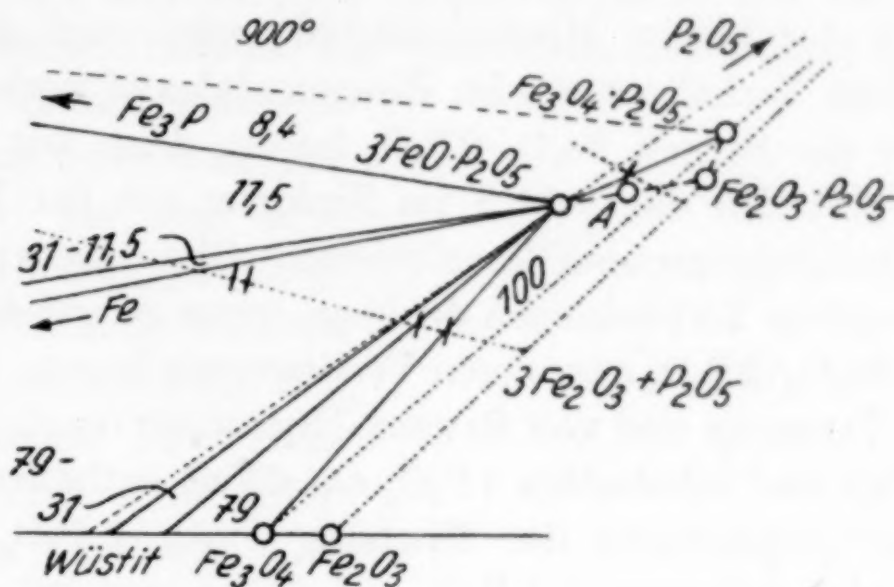


Fig. 6

orthophosphat; ob weitere Verbindungen bei 900° stabil sind ist nicht bekannt. Es ergeben sich folgende Zustandsfelder:

1. Das Feld (Fe₂O₃-Fe₂O₃·P₂O₅-Fe₃O₄·2P₂O₅-3FeO·P₂O₅-Fe₃O₄) mit 100% CO₂.
2. Das Dreiphasenfeld (Fe₃O₄-Wüstit-3FeO·P₂O₅) mit 79% CO₂.
3. Das Zweiphasenfeld (Wüstit-3FeO·P₂O₅) mit 79-31% CO₂.
4. Das Dreiphasenfeld (Wüstit-Fe-3FeO·P₂O₅) mit 31% CO₂.
5. Das Zweiphasenfeld (eisenreiche Fe-P-Mischkristalle — 3FeO·P₂O₅) mit 31-11,5% CO₂.
6. Das Dreiphasenfeld (eisenreicher Fe-P-Mischkristall — 3FeO·P₂O₅-Fe₃P) mit 11,5% CO₂.
7. Das Dreiphasenfeld (Fe₃P-3FeO·P₂O₅-Fe₃O₄·2P₂O₅) mit 8,4% CO₂.

Die Mischung 3Fe₂O₃ + P₂O₅ wird noch über die Fe₃O₄-Stufe hinaus mit rund 100% CO₂ reduziert; mit dem Eintritt in Feld 2 ist ein steiler Abfall des CO₂-Gehaltes auf 79% verbunden, später folgt im Feld 3 ein Abfall auf 31%, der wie beobachtet, steiler verlaufen muß als bei der Reduktion des reinen Fe₂O₃. Beim Durchschreiten

¹⁾ R. SCHENCK, H. FRANZ u. A. LAYMANN, l. c.

²⁾ Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Geheimrat SCHENCK.

³⁾ G. TAMMANN u. V. SAMSON-HIMMELSTJERNA, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 319.

des Feldes 5 fällt der CO_2 -Gehalt allmählich von 31 auf 11,5%, und zwar ein wenig später als in der Abbaukurve beobachtet, um erst bei sehr geringem Sauerstoffgehalt auf 0 zu sinken. Die Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ zeigt bei der Reduktion nur einen steilen Abfall auf 8,4% CO_2 beim Übergang in Feld 7.

Wenn in der blauen Mischverbindung zwei- und dreiwertiges Eisen im selben Verhältnis wie im Eisenoxyduloxyd vorkommen, so kann sie nur die Formel $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ haben, denn nur mit dieser Verbindung läßt sich das Feld 7 im Einklang mit der Markierung auf der Bodenkörpergeraden konstruieren. Ohne diese Bedingung wären auch andere Verbindungen denkbar, wenn sie auf der Geraden $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ oder deren Verlängerung liegen. Sie müssen jedoch nach TAMMANN und VON SAMSON-HIMMELSSTJERNA mindestens 5 Gew.-% FeO und mindestens 1 P_2O_5 auf 2 FeO enthalten, während die Lage der Abbaukurve der Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ höchstens 35% FeO und mindestens 1,4 P_2O_5 auf 2 FeO verlangt. Die Verbindung $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ enthält 13,9 Gew.-% FeO und 4 P_2O_5 auf 2 FeO . Man kann sie als Verbindung von je 1 Molekül Ferriorthophosphat und Ferrometaphosphat oder von je 1 Molekül Ferri- und Ferropyrophosphat auffassen. — In Fig. 6 ist noch das blaue Phosphat in der von SCHENCK vermuteten Zusammensetzung eingetragen (Verbindung A).

F. KANZ, E. SCHEIL und E. H. SCHULZ nehmen abweichend die Zusammensetzung des Ferrophosphats mit $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_5$ an. Dieses soll eine beträchtliche Löslichkeit für FeO besitzen. Auf den Abbau-diagrammen sollte das in schrägen Kurventeilen zum Ausdruck kommen, was aber gerade bei diesem System nicht der Fall ist¹⁾.

8. Das System $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ (Fig. 7)²⁾

unterscheidet sich dadurch von den vorbesprochenen Systemen, daß das metallische Zink in ziemlicher Menge (der Dampfdruck beträgt etwa 40 mm bei 700°) in der Dampfphase vorkommen kann.

Wie SCHENCK ausführlich dargelegt hat, muß die Gasphase über dem Zinkoxyd oder seinen Verbindungen mit den Eisenoxiden immer metallisches Zink nach der Gleichung

$$C_{\text{Zn}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}}$$

¹⁾ Man beachte, daß die von SCHENCK reduzierte Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ nur ungefähr dieser Zusammensetzung entspricht, was hier von Bedeutung ist.

²⁾ R. SCHENCK, A. FRANZ u. A. WILLEKE, l. c.

enthalten. Da dieses Zink sich, wie beobachtet, an den kühleren Stellen des Reaktionsrohres niederschlägt, so wird dem Bodenkörper bei der Reduktion nicht nur Sauerstoff, sondern auch fortwährend Zink entzogen.

SCHENCK's Abbaukurven zeigen deutlich, daß der Abfall über den Wüstitmischkristallen mit steigendem ZnO-Gehalt der Mischung erst nach immer größerem Entzug von Sauerstoff einsetzt, um bei der ZnO-reichsten Mischung ganz auszubleiben. Wie auch SCHENCK annimmt, stammt ein Teil des entzogenen Sauerstoffs aus dem ZnO unter Freiwerden von Zn-Dampf. Im folgenden soll versucht werden, die Reduktion der ZnO-Fe₂O₃-Mischungen an Hand der graphischen Darstellung quantitativ zu verfolgen.

Bis zur Stufe Fe₃O₄ erfolgt die Reduktion mit praktisch 100% CO₂, daher kann sich nach obiger Gleichung kein Zn-Dampf bilden und die Zusammensetzung des Bodenkörpers bewegt sich, wie in dem vorbesprochenen Beispiele auf einer Geraden

von der Sauerstoffecke fort. Das Sinken des CO₂-Gehalts bei weiterer Reduktion ermöglicht dagegen ein Abdestillieren des Zinks. Die Menge des abdestillierten Zinks hängt offenbar ganz von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Versuchsdauer, den geometrischen Ausmaßen und der ZnO-Menge ab. Zwei Grenzfälle sind gegeben: 1. die Menge des abdestillierten Zinks ist praktisch zu vernachlässigen, dann bewegt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers auf einer Geraden von der Sauerstoffecke fort. 2. Der gesamte entzogene Sauerstoff macht eine äquivalente Menge Zn frei, dann bewegt sich der Bodenkörper vom ZnO-Punkt fort auf den Fe₃O₄-Punkt zu. Tatsächlich

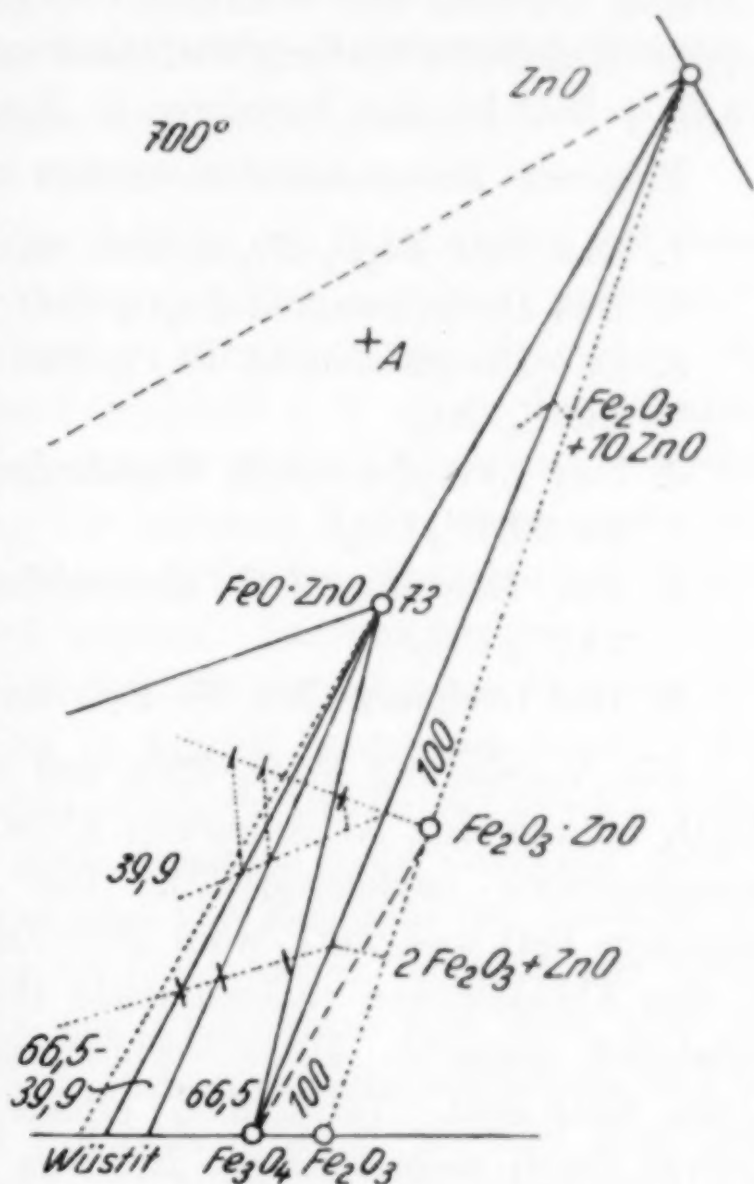


Fig. 7

werden beide Vorgänge nebeneinander eintreten, so daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers sich in erster Näherung auf einer schrägen Geraden bewegen wird, wie in Fig. 7. Um die Markierungen auf den schrägen Geraden zu erhalten, geht man von den Markierungen auf der gewöhnlichen Bodenkörpergeraden aus und bewegt sich von diesen von der Zn-Ecke fort bis zur schrägen Geraden. Die schrägen Geraden sind willkürlich so gelegt, daß sie der Linie eisenreicher Wüstit-Verbindung $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}$ entsprechen. Für die Mischung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ ist dies Verfahren in Fig. 7 angedeutet.

Folgende Zustandsfelder werden angenommen:

1. Das Feld $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--ZnO}$ mit rund 100% CO_2 .
2. Das Dreiphasenfeld $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--FeO} \cdot \text{ZnO}\text{--ZnO}$ mit 73% CO_2 .
3. Das Dreiphasenfeld $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--FeO} \cdot \text{ZnO}$ -eisenarmer Wüstit mit 66,5% CO_2 .
4. Das Zweiphasenfeld Wüstitmischkristalle- $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}$ mit 66,5 bis 39,9% CO_2 .
5. Das Dreiphasenfeld eisenreicher Wüstit- $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}\text{--Fe}$ mit 39,9% CO_2 .
6. Das Dreiphasenfeld $\text{Fe--FeO} \cdot \text{ZnO}\text{--ZnO}$.

Die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ und ihre völlige Mischbarkeit mit Fe_3O_4 ist aus den Abbaukurven nicht zu entnehmen, jedoch röntgenographisch nachgewiesen¹⁾. Die Existenz einer Verbindung zwischen FeO und ZnO , wohl $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}$, wird besonders durch die in den Abbaukurven vorkommende Horizontale bei 73% CO_2 wahrscheinlich gemacht. Diese Verbindung entspricht dem RINMANS-Grün $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$. Tatsächlich erhielt man ein schmutziggrünes Pulver durch mehrstündiges Erhitzen einer innigen Mischung von Zn, ZnO und Fe_2O_3 von der ungefähren Zusammensetzung des Punktes A (Fig. 7) im zugeschmolzenen Quarzröhrchen auf 700°. Die Aufschlemmung des Pulvers in Wasser verbraucht eine gewisse Menge Salzsäure (Auflösung des Zinkats), ehe die Farbe von grün in schwarzblau umschlägt und sich Wasserstoff entwickelt (Auflösung von Fe). Das schmutziggrüne Pulver war ferromagnetisch, womit in Fig. 7 die Linie $\text{Fe--FeO} \cdot \text{ZnO}$ wahrscheinlich gemacht ist.

¹⁾ YOGORO KATO u. TAKESHI TAKEI, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 57 (1930), Sept.

Münster (Westfalen), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1934.

Über die ternären Systeme Cerium(3)sulfat-Alkalisulfat-Wasser

I. Das ternäre System Cerium(3)sulfat-Kaliumsulfat-Wasser

Von W. SCHRÖDER und H. SCHACKMANN

Mit 8 Figuren im Text

Die Doppelsalze, welche die Sulfate der Lanthaniden mit denen der Alkalimetalle zu bilden vermögen, haben sowohl in präparativer wie auch analytischer Beziehung hervorragende praktische Bedeutung. Sie zeigen in ihrer Löslichkeit z. T. große Unterschiede, manche von ihnen erweisen sich als sehr schwer löslich, und so können sie mit Vorteil zur Trennung der seltenen Erden voneinander und von anderen Metallen, zum mikroanalytischen Nachweis der Doppelsalzbildner usw. herangezogen werden. Entsprechend ist zunächst die Lösung der Frage, welcher Art die auftretenden Doppelsulfate sind, von verschiedenster Seite in Angriff genommen worden; aber trotz der großen Zahl der Untersuchungen sind in den meisten Fällen die Verhältnisse auch heute noch durchaus nicht eindeutig geklärt. Das liegt in erster Linie daran, daß die Mehrzahl der Forscher auf diesem Gebiete immer wieder versucht haben, lediglich auf Grund rein präparativer Gewinnung der Doppelsalze ihre Zahl und Art endgültig sicherzustellen, ohne genügend zu berücksichtigen, daß bei diesem Vorgehen mancherlei Gefahren drohen. So wird man nach dem früher wohl allgemein üblichen Verfahren, die gesättigten oder hochkonzentrierten Lösungen der einfachen Salze in einigen, irgendwie wechselnden Verhältnissen zusammenzugeben, vorzugsweise, besonders wenn wie hier mehrere Doppelsalze existieren, auf Zweisalzpunkte geraten, somit als Bodenkörper leicht Salzgemische beliebig wechselnder Zusammensetzung erhalten. Da bei diesen präparativen Arbeiten auf die wahre Gleichgewichtseinstellung durchweg gar nicht geachtet wird, können in diesen Salzgemengen, falls eins der Salze seiner Schwerlöslichkeit wegen rasch ausfällt, auch bei gleichbleibendem Mischungsverhältnis der Ausgangslösungen Art und Mengenverhältnis der Einzelsalze sogar schon variieren, je nachdem man die eine Lösung in die andere oder umgekehrt gibt oder je nachdem man die beiden Lösungen plötzlich oder allmählich miteinander

mischt. In gleicher Weise können auch in dem Falle, daß bei dem gewählten Salzmischungsverhältnis sich ein einheitliches Salz als feste Phase bilden müßte, bei langsamem Eintragen anfänglich Salzgemenge auftreten. Wieder eine andere Gefahr besteht, wenn eins der beiden einfachen Salze, um die Lösung möglichst daran anzureichern, in fester Form zugefügt wird. Wie uns die Erfahrung lehrte, kann es leicht von dem sich bildenden schwer löslichen Doppelsalz derart umkrustet werden, daß die weitere Umwandlung des eingeschlossenen Salzes außerordentlich verzögert oder praktisch völlig unterbunden wird. Wenn andererseits auf dem Wege der einfachen Ausfällung in der Regel tatsächlich Doppelsalze mit kleinem ganzzahligem Verbindungsverhältnis erhalten wurden, so erklärt sich dies nicht selten so, daß die Forscher die Salze von vornherein in diesem Verhältnis miteinander zusammengebracht haben, und zwar in möglichst hochkonzentrierter Lösung. Da aber sowieso nur wenig in Lösung verbleibt, mußten sie das Salzgemisch in praktisch der gleichen Zusammensetzung auch in dem Niederschlage wiederfinden. So sind sämtliche solchen präparativen Arbeiten entstammenden Angaben als recht zweifelhaft zu bewerten, falls nicht von den betreffenden Forschern auf irgendeine Weise gleichzeitig nachgewiesen worden ist, daß es sich bei den von ihnen analysierten Bodenkörpern wirklich um einheitliche Salze, nicht aber um Salzgemische gehandelt hat. Die geringe Zuverlässigkeit der älteren Angaben äußert sich gerade bei dem hier untersuchten ternären Systeme $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ - K_2SO_4 - H_2O besonders charakteristisch schon darin, daß die Ergebnisse der einzelnen Forscher zum größten Teil in starkem Widerspruch zueinander stehen.

Aus Gründen der Raumersparnis werden im folgenden die Namen der Forscher bei wiederholter Anführung mit dem Anfangsbuchstaben, ferner einige häufig wiederkehrende Ausdrücke wie Bodenkörper mit B.K., Doppelsalz oder Doppelsulfat mit D.S. abgekürzt wiedergegeben. Weiter wird die Zusammensetzung der Doppelsalze nur durch die Zahl der jeweils miteinander in Verbindung stehenden Moleküle in der Reihenfolge $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , H_2O ausgedrückt, das Doppelsalz $2\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ z. B. demnach gekennzeichnet als 2 : 3 : 8.

Über die Bildung eines D.S.es zwischen Cerium(3)- und Kaliumsulfat hat zum ersten Male BERINGER¹⁾ berichtet, ohne daß er seine

¹⁾ A. BERINGER, Ann. Chem. u. Pharm. 42 (1842), 134; Jahresber. Berz. 23 (1843), 187.

Zusammensetzung näher zu beschreiben vermochte. Ein Jahr später fand HERMANN¹⁾ gleich drei wasserfreie D.S.e, in denen die einfachen Sulfate in den Molekularverhältnissen 1:3, 1:2 und 2:3 in Verbindung vorliegen sollten. CSUDNOWICZ²⁾, der die Angaben H.'s überprüfte, konnte nur die Existenz des ersteren, des 1:3-Salzes, bestätigen; dafür tritt aber nach ihm ein weiteres, das wasserhaltige Salz 1:1:2 auf. Wieder zu einem anderen Ergebnis kam JOLIN³⁾ trotz der gleichen präparativen Arbeitsweise. Auch er findet zwar das von H. wie auch C. angeführte 1:3-Salz, das von C. neu beschriebene hingegen nicht. Nach J. soll vielmehr aus den gemischten Lösungen der beiden Sulfate als zweites D.S. das Dihydrat des bereits von H. als wasserfrei erwähnten 1:2-Salzes zu erhalten sein. Vollkommen unvereinbar mit diesen Angaben J.'s sind nun wieder die von BARRE⁴⁾ im Jahre 1910 veröffentlichten Untersuchungsergebnisse, nach denen keines der von J. erhaltenen Salze, also auch nicht das auffallenderweise von allen gefundene 1:3-D.S., existiert. An ihrer Stelle bilden sich nach B. folgende drei D.S.e: das vorher nur von C. beschriebene 1:1:2-Salz, ferner ein Salz 2:3:8, welches ja schon H. in anhydrischer Form in Händen gehabt haben will, und endlich ein neues, in dem Molekularverhältnis 1:5 zusammengesetztes D.S.

Aus diesen einander so schroff widersprechenden Literaturangaben entnehmen zu wollen, welche D.S.e das Cerium(3)- mit dem Kaliumsulfat in Wirklichkeit zu liefern vermag, würde einem Rätselraten gleichkommen. Denn aus den eingangs erwähnten Gründen sind auch die Ergebnisse der jüngeren Arbeiten als wenig zuverlässig anzusprechen, wenn sie auch insofern besser zu beurteilen sind, als bei den älteren Untersuchungen durchweg unreines Ceriumsulfat benutzt worden ist. B., dessen Untersuchungen sich nicht auf das hier bearbeitete System beschränken, begnügt sich zwar allgemein, wie er anführt, zur Bestimmung der entstehenden D.S.e nicht mit der Analyse der verschiedenen Niederschläge, sondern verfolgt gleichzeitig, wie sich die Löslichkeit der betreffenden Metallsulfate in den Alkalisulfatlösungen bei wechselnder Konzentration

¹⁾ R. HERMANN, Journ. prakt. Chem. **30** (1843), 184; Jahresber. Berz. **24** (1844), 116.

²⁾ C. CSUDNOWICZ, Journ. prakt. Chem. **80** (1860), 16; Pharm. Cbl. **1860**, 1011; Jahresber. KOPP u. WILL, **1860**, 124.

³⁾ S. JOLIN, Bull. Soc. chim. **21** (1874), 533; Jahresber. **1874**, 255.

⁴⁾ BARRE, Compt. rend. **151** (1910), 871; Chem. Zbl. (5) **15** (1911), 377.

derselben ändert. Soweit aus seinem Bericht zu erkennen ist, stützen sich jedoch seine Angaben über die Cer-Kalium-D.S.e nur auf vier derartige bei 16° angesetzte Löslichkeitsversuche, mit deren Hilfe sich aber ein eindeutiger Nachweis für die Existenz von drei D.S.en keineswegs führen läßt.

Dieser vielen Widersprüche und Unsicherheiten wegen erschien es sehr lohnend zu versuchen, ob die Verhältnisse in dem ternären System nicht auf Grund systematisch durchgeführter phasentheoretischer Untersuchungen geklärt, und zwar nicht nur Zahl und Art der möglichen D.S.e, sondern vor allem auch die Konzentrations- und Temperaturbereiche ihrer Existenzfelder endgültig sichergestellt werden könnten. Den ersten Schritt in dieser Richtung ist bereits ZAMBONINI¹⁾ gegangen, der in einer größeren Reihe von Arbeiten die D.S.-Typen zu ermitteln suchte, welche die Sulfate der Lanthaniden mit denen der Alkalimetalle zu bilden vermögen und der hierbei als erster die Änderungen der Molekularverhältnisse in den festen Phasen bei eingehender variiert Alkalisulfatkonzentration studierte. Er arbeitete so, daß er die mit den gewünschten Mengen Alkalisulfat versetzten Lösungen der Erdmetallsulfate mehrere Tage im Thermostaten schüttelte, bis, wie er angibt, das Gleichgewicht erreicht war, dann die gesättigte Lösung und den von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier befreiten B.K. analysierte. Auf diese Weise findet er in dem Cer-Kalium-System genau die gleichen D.S.e wie B., außerdem als viertes ein solches der Zusammensetzung $1 : 4\frac{1}{2}$. Nun beschränken sich zunächst Z.'s Untersuchungen allgemein auf die Temperatur 25°. Es ist aber durchaus möglich, daß bei anderen Temperaturen auch andere D.S.e auftreten. Nach J. soll sich z. B. das $1 : 3$ -Salz aus dem bei 50° eingengten Lösungsgemisch ausscheiden. Wir haben deshalb die Untersuchungen auf das gesamte Temperaturgebiet von 0—100° ausgedehnt. Auch Z.'s Versuche erbringen ferner, wie noch darzulegen ist, z. T. keinen sicheren Nachweis der nach ihm bei 25° stabilen D.S.e. Vor allem hat er, wie er selbst betont, auf eine genaue Klarstellung der Löslichkeitsverhältnisse und eine strenge Abgrenzung der Existenzfelder keinen besonderen Wert gelegt. So reichen seine L.P.e zur Konstruktion des vollständigen Diagramms nicht aus, nicht zuletzt sind manche von ihnen aus übersättigten Lösungen

¹⁾ F. ZAMBONINI u. S. RESTAINO, Atti R. Accad. Lincei (6) 4 (1926), 5; Chem. Zbl. 97 (1926), II, 2142.

hergeleitet oder falsch ausgewertet worden. So erwies sich auch eine sorgfältige Überprüfung der 25°-Isotherme als notwendig.

Die Schwerlöslichkeit der D.S.e ließ von vorneherein erwarten, daß die phasentheoretische Untersuchung des Systems auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen würde. So läßt ja bei schwer löslichen Salzen die wahre Gleichgewichtseinstellung durchweg ungewöhnlich lange auf sich warten. Noch größere Verzögerungen waren durch das Auftreten inkongruenter Systeme zu befürchten. Denn da die Umwandlung der festen Phase über die Lösung stattfinden muß, aber nur sehr wenig in Lösung zu gehen vermag, wird auch die vollständige Umwandlung in das stabile Salz eine außerordentlich große Zeitdauer beanspruchen. Im folgenden sei kurz skizziert, wie diese und andere experimentelle Schwierigkeiten schließlich überwunden werden konnten. In erster Linie mußte natürlich darauf geachtet werden, daß in jedem Versuchssystem möglichst wenig B.K. in einer möglichst großen Menge Flüssigkeit vorhanden war und daß die Systeme hinreichend lange im Thermostaten verblieben. Wir setzten zunächst versuchsweise die festen einfachen Salze mit Wasser an, aber trotz vielwöchigen Schüttelns streuten die erhaltenen Löslichkeits- und Restpunkte stark. Die Ursache dieses Mißerfolges war darin zu suchen, daß die schwer löslichen D.S.e die Ausgangssalze, namentlich das Ceriumsulfat, gern umkrusten. Durch Zusatz von Glasperlen konnte diese Gefahr beseitigt werden; die L.P. ließen sich nunmehr kurvenmäßig in Zusammenhang bringen. Doch zeigte sich eine neue Schwierigkeit: die B.K. waren so stark mit feinstem Glasstaub verunreinigt, daß sie nicht mehr in normaler Weise zu analysieren waren. Die Ausgangssalze durften also nur in Lösung verwandt werden. Um das Auftreten fremder, unter den jeweiligen Bedingungen nicht stabiler Salze möglichst zu verhüten, wurden beide Lösungen auf die Versuchstemperatur gebracht und dann unter starkem Schütteln plötzlich miteinander vermischt. Da sich aber auch jetzt selbst nach langem Verbleiben im Thermostaten häufig uneinheitliche B.K. nachweisen ließen, wurde ein einfacher Kunstgriff angewandt, der endlich zu vollem Erfolge führte: Erfahrungsgemäß tritt ja das sich neubildende Salz stets sehr fein dispers auf; es lag also auf der Hand, es durch Abschlämmen von allen fremden Beimengungen zu befreien. So wurde dafür gesorgt, daß sich zunächst mehr B.K. bildete, als zu seiner späteren Analyse erforderlich war, nach etwa 10tägigem Rühren dann durch mehrfach wiederholtes sorgfältiges Abschlämmen der höchstdisperse Anteil der festen Phase mitsamt

der Lösung abgetrennt und dieses Gemisch rund 4—6 Wochen weiter geschüttelt. Die Befürchtung, daß sich, besonders in der Nähe von Umwandlungspunkten, etwa anfänglich ausgeschiedene metastabile Salze nicht ohne Zusatz von Keimen in die stabile Phase umwandeln würden, bestätigte sich glücklicherweise nicht. Nur äußerst selten haben sich metastabile Überschreitungen beobachten lassen.

Als Ausgangskemikalien haben wir bei unseren Untersuchungen Kaliumsulfat pro analysi der Firma E. Merck, Darmstadt, und Cerium(3)sulfat crist. puriss. der A.-G. J. D. Riedel - E. de Haën, Seelze-Hannover, benutzt.

Die analytische Trennung der beiden im Gemisch vorliegenden Sulfate wurde derart durchgeführt, daß der Gehalt an Cerium direkt, an Kalium indirekt aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge an wasserfreiem Sulfat und der gefundenen Menge Ceriumsulfat ermittelt wurde. Zur quantitativen Bestimmung des Ceriums finden sich in der Literatur eine Reihe meist maßanalytischer Verfahren angegeben. Wir haben sie auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft, sind aber schließlich zu einer neuen, gravimetrischen Methode gekommen, welche sich jenen nicht nur an Zuverlässigkeit zum mindesten als ebenbürtig, sondern vor allem, was bei der großen Zahl der durchzuführenden Analysen besonders wertvoll war, an Einfachheit als überlegen erwies. Ein von vielen Forschern bevorzugtes Bestimmungsverfahren beruht darauf, daß das dreiwertige Cerium aus saurer oder neutraler Lösung mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure ausgefällt und das Cerium(3)oxalat nach dem Abfiltrieren entweder durch Glühen in Cerium(4)oxyd übergeführt¹⁾ oder in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser suspendiert und mit Kaliumpermanganatlösung titriert wird²⁾. In Wasser ist das Oxalat, wie unsere Versuche bestätigten, praktisch unlöslich³⁾; verdünnte Säuren und Ammoniumoxalatlösungen vermögen es bei den hier in Betracht kommenden geringen Konzentrationen ebenfalls nur in analytisch kaum nach-

¹⁾ R. BUNSEN u. J. JEGEL, Ann. Chem. u. Pharm. **105** (1858), 40; H. BÜHRIG, Journ. prakt. Chem. **120** (1875), 209; W. MUTHMANN u. H. RÖLIG, Z. anorg. Chem. **16** (1898), 450; P. E. BROWNING, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 297; B. BRAUNER u. A. BATĚK, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 103; B. BRAUNER, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 207.

²⁾ F. STOLBA, Z. analyt. Chem. **19** (1880), 194; P. E. BROWNING u. L. A. LYNCH, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 305.

³⁾ E. RIMBACH u. A. SCHUBERT, Z. phys. Chem. **67** (1909), 191.

weisbaren Mengen aufzunehmen¹⁾. Das sich in der Hitze zunächst voluminös-schleimig ausscheidende Salz nimmt nach einigem Stehen in der Kälte kristallisierte Form an, läßt sich also leicht abtrennen. Es ist ferner konstant zusammengesetzt. So konnten vor allem POWER und SHEDDEN²⁾ überzeugend beweisen, daß das Cerium(3)-oxalat entgegen allen früheren, anderslautenden und einander widersprechenden Angaben³⁾ 10 Moleküle Hydratwasser gebunden enthält. Das Salz erweist sich endlich, wie bereits BRAUNER⁴⁾ feststellte, der es sogar als Ausgangssubstanz für die Atomgewichtsbestimmung des Ceriums verwandte, an der Luft als beständig und nicht hygroskopisch. So lag es nahe, zu versuchen, dieses durch sein hohes Molekulargewicht sich auszeichnende Ceriumoxalatdekahydrat direkt als Bestimmungsform für das Cerium zu benutzen und so das spätere Glühen oder Titrieren zu sparen. Es zeigte sich, daß die Verbindung in folgender Weise leicht rein und trocken zu erhalten ist. Die zu analysierende, 0,1—0,3 g Cerium(3)sulfat enthaltende Lösung wird mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von ungefähr 200 cm³ gebracht, mit 1 cm³ verdünnter Salzsäure angesäuert und zum beginnenden Sieden erhitzt. Das Oxalat wird hierauf durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniumoxalat (10 cm³ einer 5%igen Lösung) unter Umrühren ausgefällt, zum Kristallisieren über Nacht stehen gelassen, dann durch einen A₁-Filtertiegel der Staatl. Porzellan-Manufaktur abfiltriert, mit etwa 250 cm³ heißem Wasser und darauf nacheinander mit je 20 cm³ Alkohol und Äther auf dem Filter ausgewaschen und nach 1 stündigem Stehen an offener Luft gewogen.

An zahlreichen Beispielen konnte festgestellt werden, daß sich das Cerium auf diese Weise einwandfrei bestimmen läßt. Tabelle A veranschaulicht z. B. die Befunde der Analysen von 5 Versuchslösungen, in denen die einfachen Sulfate in stark wechselndem Mischungsverhältnis vorlagen.

¹⁾ B. BRAUNER, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 951; O. HAUSER u. F. WIRTH, Z. analyt. Chem. **47** (1908), 389.

²⁾ F. B. POWER u. F. SHEDDEN, Journ. Soc. chem. Ind. **19** (1900), 636; ferner E. LÖWENSTEIN, Z. anorg. Chem. **63** (1909), 113; E. RIMBACH u. A. SCHUBERT, l. c.

³⁾ TH. KJERULF, Ann. Chem. u. Pharm. **87** (1853), 12; C. RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **108** (1859), 40; M. HOLZMANN, Journ. prakt. Chem. **84** (1861), 76; W. GIBBS, Am. Journ. Sill. (2) **37** (1864), 346; K. ERK, Journ. chem. Soc. **24** (1871), 494; S. JOLIN, l. c.; G. WYROUBOFF, Bull. Soc. min. **24** (1901), 105; O. HAUSER u. F. WIRTH, l. c.

⁴⁾ B. BRAUNER u. A. BATĚK, l. c.

Tabelle A ¹⁾

In 200 cm ³ des Gemisches		g Ce ₂ (SO ₄) ₃			Gesamtsulfat in 25 cm ³		K ₂ SO ₄ in 25 cm ³	
g Ce	g K	in cm ³	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
0,8481	0,0252	50	0,2120	0,2119	0,1092	0,1092	0,0032	0,0032
0,8481	0,1006	50	0,2120	0,2121	0,1186	0,1187	0,0126	0,0127
0,8481	0,4025	50	0,2120	0,2118	0,1563	0,1562	0,0503	0,0503
0,4241	0,4025	50	0,1060	0,1060	0,1033	0,1033	0,0503	0,0503
0,0530	0,4025	100	0,0265	0,0266	0,0569	0,0568	0,0503	0,0502
0,0530	0,4025	200	0,0530	0,0528	0,0569	0,0570	0,0503	0,0504

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, liegen die Abweichungen zwischen den aus dem Oxalat sich berechnenden und den zu erwartenden Mengen Ce₂(SO₄)₃ innerhalb der Wägefehlergrenzen.

Der Gesamtsalzgehalt der Proben wurde durch Auswägen der entwässerten Sulfate ermittelt. Das wasserfreie Cerium(3)sulfat haben viele Forscher wie das Oxalat als Ausgangsverbindung für die Atomgewichtsbestimmung des Ceriums benutzt; dabei sind die Bedingungen, unter denen es zu erhalten ist, genau festgelegt worden. Während nach MARIGNAC²⁾ das Salz bei Temperaturen unter Rotglühhitze, nach WOLF³⁾ durch Erhitzen im doppelten Platintiegel über freier Flamme trocken zu gewinnen sein soll, hielt BÜHRIG⁴⁾ eine vollständige Entwässerung auf diesem Wege ohne SO₃-Verlust für unmöglich. BRAUNER⁵⁾ wies jedoch nach, daß nach dem von BAUBIGNY⁶⁾ vorgeschlagenen Verfahren, nämlich durch Erhitzen im Dampf siedenden Schwefels, das Sulfat alles Wasser verliert, ohne sich im mindesten zu zersetzen. Diese Methode haben später MUTHMANN und RÖLIG⁷⁾ wie auch KOPPEL⁸⁾ ebenfalls als einwandfrei anerkannt und bei ihren Arbeiten benutzt. Bei der von WYROUBOFF und VERNEUIL⁹⁾ angewandten Temperatur von 250° läßt sich dagegen, wie BRAUNER und BATĚK¹⁰⁾ feststellten, das Hydratwasser nicht vollkommen entfernen. Eine genauere Überprüfung der Trocknungs-

¹⁾ In den Tabellen sind folgende Abkürzungen gebraucht: Ce₂(SO₄)₃ = Ce, K₂SO₄ = K, Ce₂(SO₄)₃ · 12 H₂O = Ce 12, Ce₂(SO₄)₃ · 8 H₂O = Ce 8, Ce₂(SO₄)₃ · 4 H₂O = Ce 4, Rührdauer in Tagen = Rd.-Tg.

²⁾ C. MARIGNAC, Journ. prakt. Chem. **48** (1849), 406.

³⁾ C. WOLF, Am. Journ. Sill. (2) **46** (1868), 53.

⁴⁾ H. BÜHRIG, Journ. prakt. Chem. **120** (1875), 209.

⁵⁾ B. BRAUNER, Monatsh. **6** (1885), 785.

⁶⁾ H. BAUBIGNY, Compt. rend. **97** (1883), 854.

⁷⁾ W. MUTHMANN u. H. RÖLIG, Z. anorg. Chem. **16** (1898), 450.

⁸⁾ J. KOPPEL, Z. anorg. Chem. **41** (1904), 377.

⁹⁾ G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL, Bull. Soc. chim. (3) **17** (1897), 679.

¹⁰⁾ B. BRAUNER u. A. BATĚK, l. c.

temperatur lehrte BRAUNER¹⁾, daß sogar bei 440° die letzten Spuren Wasser noch nicht ausgetrieben werden und das Salz selbst dicht unterhalb des bei 650° liegenden Punktes beginnender Zersetzung noch etwa 0,01% Wasser zurückhält.

Wir bestimmten den Gehalt unserer Proben an wasserfreiem Sulfat in folgender Weise: Ein bestimmter Anteil der Lösung wurde im Platintiegel auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in dem bedeckten Tiegel 1 Stunde lang in einem Aluminiumblock auf 450—500° erhitzt und nach dem Erkalten in einem verschlossenen Wägeglase gewogen. Wie die in Tabelle A angeführten Analysenbeispiele zeigen, kommt man nach diesem Verfahren zu vorzüglichen Ergebnissen. Die Wassermengen, welche nach B. bei der von uns benutzten Temperatur noch zurückbleiben sollen, sind eben so klein, daß sie hier nicht in Betracht kommen.

Reichte die Schüttelzeit der Versuchssysteme aus, die Einstellung des wahren Sättigungsgleichgewichtes sicherzustellen, so wurde zur analytischen Untersuchung ein Teil der Lösung, und zwar je nach ihrem Salzgehalt 30—100 cm³, durch eine kleine Eintauchnutsche in eine vorher mit Wasser der Versuchstemperatur ausgewogene Wägepipette eingesogen, die feste Phase darauf durch Absaugen auf einem Glasfiliertiegel möglichst von der Mutterlauge befreit und der „Rest“ sofort in ein verschließbares Wägegläschen gebracht. Da die Lösungsproben gleichzeitig auch zur Ermittlung der Dichten dienten, wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Wägepipette und des Filtervorsatzes bei der Probeentnahme der Versuchstemperatur entsprach, der Flüssigkeitsstand der entnommenen Lösung in dem kalibrierten Rohransatz der verschlossenen Pipette ferner erst nach 1/2stündigem Verweilen derselben in dem Versuchsthermostaten endgültig abgelesen.

In der beschriebenen Weise haben wir die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Temperaturen 0°, 25°, 50° und 75° untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengefaßt und werden von den Figuren 1, 2, 3 und 4 in der xm -Berechnung graphisch veranschaulicht. Es ist also in den Diagrammen jeweils auf der Abszisse die K₂SO₄-Komponente x des Mischungsverhältnisses der wasserfreien Salze in Molzahlen, deren Summe stets gleich 100 genommen wird, aufgetragen, auf der Ordinate die Verdünnung m , d. h. die Anzahl Wassermoleküle, die auf 1 Mol des wasserfreien Salzgemisches kommen.

¹⁾ B. BRAUNER, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 207.

Tabelle 1

Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 0°

Nr.	Rd.-Tg.	Lösung				Dichte ¹⁾	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		%Ce	%K	x	m		%Ce	%K	x	m	
1	30	13,93	—	0	195	1,1572	72,42	—	0	12,01	Ce 12
2	14	14,06	—	0	193	—	79,60	—	0	8,08	Ce 8
3	51	13,94	0,012	0,267	194	1,1561	32,42	7,08	41,60	34,38	1:1:2
4	49	9,79	0,073	2,389	284	1,1054	35,88	9,06	45,16	26,56	
5	34	6,84	0,072	3,298	415	1,0728	54,47	17,30	50,89	8,03	
6	64	6,11	0,107	5,429	458	1,0625	46,28	13,40	48,57	14,14	
7	46	5,67	0,105	5,682	495	1,0605	39,94	13,48	52,40	17,51	1:1:2 u. 2:3:8
8	62	5,61	0,109	5,955	499	1,0580	39,19	14,51	54,70	16,89	
9	45	5,46	0,107	5,996	513	1,0563	43,49	16,89	55,89	12,70	
10	43	4,12	0,142	10,14	660	1,0430	44,41	18,60	57,75	11,11	
11	64	3,87	0,158	11,75	690	1,0400	46,24	19,32	57,68	9,95	2:3:8
12	30	2,93	0,187	17,23	863	1,0303	54,24	24,32	59,39	5,06	
13	65	2,88	0,183	17,20	880	1,0300	43,83	19,26	58,91	10,92	
14	69	2,04	0,217	25,76	1122	1,0190	51,60	24,00	60,27	5,93	
15	28	1,536	0,251	34,77	1315	1,0163	52,90	24,20	59,85	5,48	
16	43	1,100	0,279	45,28	1552	1,0131	52,29	23,69	59,67	5,85	
17	41	0,765	0,342	59,30	1660	1,0104	47,24	20,99	59,17	8,65	
18	47	0,768	0,339	59,05	1664	1,0102	44,70	20,19	59,58	10,02	
19	27	0,696	0,372	63,54	1635	1,0100	52,88	24,63	60,30	5,33	
20	42	0,631	0,407	67,82	1596	1,0095	47,61	21,69	59,75	8,18	
21	45	0,392	0,511	80,95	1519	1,0086	56,26	25,49	59,65	4,14	2:3:8 u. 1:4
22	30	0,334	0,581	85,00	1403	1,0085	47,50	21,70	59,81	8,21	
23	67	0,238	0,669	90,16	1291	1,0081	46,18	21,74	60,56	8,64	
24	33	0,238	0,687	90,38	1260	1,0082	35,16	31,78	74,66	7,52	
25	30	0,194	0,691	92,04	1277	1,0084	36,66	25,42	69,36	10,01	
26	70	0,199	0,689	91,85	1277	1,0080	32,40	23,26	70,06	12,92	
27	43	0,181	0,698	92,64	1273	1,0076	38,71	43,75	78,65	3,05	
28	43	0,179	0,690	92,62	1286	1,0080	34,10	34,38	76,72	6,80	
29	46	0,180	0,698	92,68	1273	1,0078	30,58	39,35	80,76	5,97	
30	29	0,158	0,724	93,71	1240	1,0079	37,11	47,21	80,60	2,60	
31	45	0,118	0,772	95,52	1187	1,0078	33,76	42,36	80,37	4,38	1:4 (—5) u. K
32	25	0,091	0,812	96,70	1141	1,0079	31,96	42,36	81,21	4,77	
33	29	0,027	0,952	99,13	998	1,0084	30,42	41,74	81,74	5,27	
34	43	0,018	1,353	99,61	703	1,0110	31,01	41,10	81,23	5,33	
35	72	—	2,151	100	440	1,0185	31,90	43,48	81,62	4,47	
36	29	—	2,900	100	324	1,0241	—	—	—	—	
37	30	—	4,440	100	208	1,0396	32,89	45,75	81,96	3,70	
38	31	—	5,076	100	181	1,0433	29,12	39,75	81,66	6,19	
39	48	—	6,212	100	146	1,0523	36,65	47,13	80,74	2,69	
40	61	—	6,877	100	131	1,0584	18,90	59,95	91,18	3,11	
41	61	—	6,863	100	131	1,0584	12,92	71,75	94,77	1,95	
42	29	—	6,850	100	132	1,0546	—	—	—	—	K

¹⁾ Die Dichten sind allgemein auf Wasser von 4°C bezogen. Die angegebenen Dichten der an reinem K_2SO_4 gesättigten Lösungen sind aus anderen Arbeiten übernommen, scheinen aber wenig zuverlässig zu sein und werden demnächst überprüft.

Tabelle 2

Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°

Nr.	Rd.-Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		% Ce	% K	x	m		% Ce	% K	x	m	
1	33	7,66	—	0	380	1,0747	79,77	—	0	8,01	Ce 8
2	36	7,88	—	0	369	1,0809	80,29	—	0	7,80	
3	33	8,01	—	0	362	1,0820	65,19	4,99	19,97	11,54	
4	33	7,92	—	0	367	1,0790	59,99	18,49	50,12	5,64	
5	36	7,27	0,032	1,43	397	1,0713	64,48	19,67	49,87	3,88	1:1:2
6	45	5,64	0,053	2,95	512	1,0605	62,71	19,40	50,20	4,48	
7	36	4,63	0,062	4,16	622	1,0433	45,94	13,91	49,68	13,87	
8	45	4,33	0,067	4,79	663	1,0406	42,40	12,40	48,82	17,20	
9	46	3,21	0,081	7,57	879	1,0293	45,30	13,95	50,10	14,16	
10	46	2,60	0,083	9,40	1069	1,0238	57,55	17,00	49,05	7,10	
11	50	1,75	0,112	17,27	1467	1,0139	48,04	14,35	49,38	12,51	
12	49	1,56	0,115	19,43	1607	1,0130	44,06	13,72	50,40	15,00	
13	45	1,32	0,122	23,19	1807	1,0115	38,66	11,48	49,21	20,66	
14	48	1,09	0,142	29,82	2004	1,0089	37,56	11,35	49,65	21,62	
15	32	0,775	0,179	42,91	2302	1,0060	55,21	16,99	50,09	7,92	
16	48	0,642	0,202	50,59	2409	1,0046	47,24	14,98	50,86	12,40	
17	61	0,578	0,233	56,79	2339	1,0044	42,51	13,28	50,48	16,25	
18	67	0,532	0,254	60,92	2301	1,0040	39,21	12,12	50,20	19,49	
19	49	0,461	0,307	68,52	2141	1,0038	42,02	13,03	50,28	16,78	
20	29	0,410	0,360	74,15	1976	1,0040	42,91	13,28	50,23	16,03	
21	21	0,390	0,447	78,91	1693	1,0045	43,71	13,86	50,86	15,05	
22	49	0,356	0,471	81,21	1655	1,0045	54,86	16,87	50,07	8,12	
23	33	0,331	0,638	86,25	1294	1,0052	47,85	14,92	50,42	12,17	
24	34	0,323	0,683	87,34	1226	1,0055	52,58	16,80	51,02	9,00	
25	49	0,324	0,656	86,88	1268	1,0056	47,26	17,83	55,20	10,45	
26	48	0,318	0,658	87,10	1268	1,0056	49,41	20,05	56,99	8,40	
27	69	0,285	0,686	88,72	1240	1,0054	57,99	27,34	60,57	3,15	
28	25	0,258	0,789	90,88	1103	1,0061	46,26	20,81	59,47	9,10	
29	21	0,218	0,934	93,33	955	1,0072	48,07	21,62	59,46	8,06	
30	25	0,187	0,951	94,32	948	1,0075	48,15	22,31	60,20	7,71	
31	21	0,189	0,983	94,45	918	1,0079	52,12	24,07	60,10	5,75	
32	65	0,166	1,047	95,39	870	1,0080	43,29	23,23	63,68	8,89	
33	63	0,148	1,065	95,92	860	1,0078	41,93	25,20	66,22	8,35	
34	35	0,137	1,082	96,25	849	1,0076	37,88	43,10	78,75	3,36	
35	67	0,117	1,148	96,96	806	1,0079	34,82	41,59	79,58	4,37	
36	21	0,061	1,268	98,54	742	1,0085	40,79	53,57	81,08	0,83	
37	35	0,043	1,395	99,08	677	1,0087	27,70	39,27	82,17	6,69	
38	27	—	2,497	100	378	1,0175	30,74	42,01	81,68	5,13	
39	68	0,002	2,641	99,95	356	1,0182	30,76	41,98	81,70	5,13	
40	25	—	4,92	100	187	1,0303	33,28	44,14	81,23	4,02	
41	30	—	9,06	100	97	1,0731	36,53	49,62	81,60	2,20	
42	28	—	10,71	100	81	1,0840	12,75	75,71	95,08	10,74	
43	27	—	10,75	100	80	1,0831	—	—	—	—	

Wie Fig. 1 (S. 402) zeigt, treten bei 0° drei D.S.e auf, nämlich bei $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen über 5,6% das sowohl von C., B. wie auch Z. beschriebene 1:1:2-Salz, in dem mittleren, größten Teile des Salzmischungsbereichs ferner das von B. und Z. schon angeführte

Tabelle 3

Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 50°

Nr.	Rd.-Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		% Ce	% K	x	m		% Ce	% K	x	m	
1	15	4,622	—	0	651	1,0304	79,87	—	0	7,94	Ce 8
2	38	3,334	—	0	915	1,0207	88,72	—	0	4,01	Ce 4
3	28	3,320	—	0	919	1,0206	88,62	—	0	4,05	
4	46	4,270	0,012	0,924	701	1,0299	70,96	1,93	8,16	11,08	Ce 4 u.
5	48	4,287	0,010	0,729	699	1,0301	63,34	8,58	30,66	9,71	1:1:2
6	48	3,735	0,021	1,81	799	1,0250	41,25	11,90	48,37	18,54	1:1:2
7	48	2,270	0,042	5,78	1280	1,0118	45,85	13,05	48,20	14,67	
8	42	1,904	0,062	9,64	1469	1,0067	64,30	19,12	49,20	4,13	
9	26	1,211	0,090	19,47	2067	1,0003	54,26	15,92	48,90	8,86	
10	42	0,776	0,131	35,49	2599	0,9965	60,30	18,65	50,20	5,50	
11	41	0,594	0,161	46,87	2801	0,9955	54,75	17,09	50,44	8,04	
12	31	0,516	0,174	52,29	2896	0,9945	43,89	14,06	51,09	14,79	
13	41	0,460	0,190	57,40	2902	0,9938	49,72	15,58	50,54	10,88	
14	40	0,339	0,245	70,23	2756	0,9934	55,46	17,52	50,72	7,57	
15	40	0,304	0,288	75,56	2520	0,9935	67,28	20,25	49,53	2,95	
16	22	0,270	0,320	79,45	2387	0,9926	53,19	15,95	49,44	9,26	1:1:2 u. 1:4
17	42	0,192	0,431	88,00	1964	0,9930	54,57	17,07	50,49	8,12	
18	40	0,201	0,445	87,80	1897	0,9932	48,45	15,28	50,71	11,63	
19	41	0,160	0,532	91,51	1654	0,9936	39,07	12,52	51,11	19,12	
20	32	0,083	0,819	97,01	1135	0,9949	57,34	17,72	50,19	6,83	
21	49	0,070	1,218	98,26	770	0,9993	44,90	13,95	50,34	14,36	
22	27	0,069	1,450	98,56	647	1,0001	54,98	17,00	50,21	8,01	
23	49	0,062	1,517	98,77	620	0,9989	33,84	18,68	64,31	15,80	
24	29	0,082	1,475	98,31	635	0,9998	37,35	27,05	70,30	8,95	
25	22	0,085	1,450	98,25	645	0,9993	42,35	32,08	71,19	5,49	
26	47	0,071	1,494	98,56	628	1,0010	41,31	32,89	72,19	5,48	1:4 (—5)
27	23	0,074	1,508	98,51	622	1,0013	36,24	30,54	73,31	7,71	
28	35	0,055	1,651	99,00	570	1,0034	35,65	44,68	80,35	3,42	
29	46	0,057	1,949	99,10	482	1,0037	33,52	43,39	80,85	4,16	
30	43	0,034	1,980	99,49	476	1,0039	31,20	41,31	81,19	5,23	
31	35	0,034	2,023	99,47	466	1,0040	33,63	41,59	80,13	4,62	
32	46	0,031	2,035	99,51	463	1,0044	32,66	40,88	80,32	5,03	
33	28	0,016	2,289	99,82	412	1,0056	39,22	51,89	81,19	1,35	
34	27	—	2,704	100	348	1,0305	38,62	52,40	81,56	1,35	
35	46	—	7,39	100	121	1,0485	30,90	42,01	81,58	5,09	
36	40	—	10,40	100	83,4	1,0723	29,16	42,20	82,50	5,41	1:4 (—5) u. K
37	33	—	11,33	100	75,7	1,0910	31,11	45,84	82,77	4,02	
38	29	—	13,64	100	61,2	1,1040	8,07	79,86	97,01	1,42	
39	19	—	14,14	100	58,7	1,1030	—	—	—	—	K

2:3:8-Salz und endlich bei $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen unterhalb von 0,2% ein sehr K_2SO_4 -reiches Salz, welches mit den D.S.en identisch sein wird, die nach B. bzw. Z. die Zusammensetzung 1:5 und 1:4 $\frac{1}{2}$ haben sollen, und das hier als 1:4(—5)-Salz bezeichnet werden mag.

Die gleichen D.S.e erscheinen auch bei 25° als stabile B.K., doch haben sich ihre Existenzgrenzen stark verschoben. Der Bereich

Tabelle 4
Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 75°

Nr.	Rd.-Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm-Berechn.			Gew.-%		xm-Berechn.		
		%Ce	%K	x	m		%Ce	%K	x	m	
1	20	1,092	—	0	2862	0,9833	89,44	—	0	3,74	Ce 4
2	31	1,060	—	0	2950	0,9831	89,33	—	0	3,77	
3	22	1,150	0,019	5,06	2580	0,9832	76,74	—	0	9,57	
4 ¹⁾	33	1,419	0,060	12,02	1924	0,9864	79,90	6,20	20,20	4,40	Ce 4 u. 1:1:2
5 ¹⁾	32	1,447	0,057	11,35	1905	0,9842	67,05	14,27	41,03	5,18	
6	41	1,290	0,066	14,25	2080	0,9851	78,50	0,38	1,55	8,30	
7	38	1,268	0,063	13,90	2115	0,9855	65,10	15,90	44,30	5,12	
8	21	1,225	0,066	14,90	2163	0,9845	58,60	18,34	50,50	6,11	
9	28	1,148	0,068	16,13	2279	0,9842	62,20	19,25	50,23	4,68	
10	36	0,907	0,082	22,80	2660	0,9807	45,94	14,23	50,25	13,61	
11	36	0,697	0,101	32,30	3070	0,9780	44,60	13,20	49,20	15,20	
12	41	0,659	0,101	33,30	3170	0,9776	67,10	20,30	49,40	3,00	
13	41	0,531	0,117	41,73	3445	—	64,30	19,60	49,85	3,96	
14	21	0,384	0,144	55,00	3682	0,9765	64,17	19,64	50,01	3,99	
15	41	0,284	0,183	67,70	3575	0,9761	65,21	20,01	50,00	3,57	
16	42	0,217	0,244	78,60	3100	0,9772	45,35	14,50	50,95	13,70	1:1:2
17	29	0,134	0,324	88,49	2635	0,9771	59,29	19,23	51,45	5,57	
18	42	0,141	0,338	88,60	2525	0,9773	41,55	13,25	51,00	16,80	
19	43	0,075	0,517	95,70	1780	0,9780	56,71	17,32	49,89	7,24	
20	43	0,065	0,545	96,40	1700	0,9775	64,10	19,74	50,10	3,75	
21	44	0,049	0,731	98,00	1290	0,9788	61,62	18,91	50,02	4,98	
22	25	0,042	1,036	98,80	912	0,9814	—	—	—	—	
23	21	0,040	1,208	99,31	782	0,9859	—	—	—	—	
24	29	0,040	1,549	99,22	609	0,9851	58,89	18,51	50,63	5,98	
25	21	0,026	1,791	99,56	528	0,9901	68,71	21,53	50,55	2,22	
26	29	0,019	2,197	99,91	430	0,9903	61,52	19,58	50,93	4,76	
27	45	0,029	2,250	99,60	418	0,9903	48,70	33,95	69,40	3,43	
28	23	0,018	2,306	99,79	409	0,9930	36,20	31,55	74,00	7,28	1:1:2 u. 1:4
29	21	—	3,11	100	301	1,0070	43,51	51,22	79,32	0,77	
30	32	—	3,91	100	238	1,0146	41,01	49,12	79,62	1,55	
31	42	—	5,20	100	176	1,0162	40,30	55,41	81,77	0,61	1:4 (—5)
32	37	—	8,63	100	102	1,0410	30,05	44,00	82,60	4,71	
33	44	—	11,72	100	73	1,0671	28,09	44,20	83,81	5,05	
34	36	—	12,01	100	71	1,0698	28,35	44,35	83,60	5,00	K
35	21	—	14,89	100	55,4	1,0960	39,42	54,21	81,80	0,93	
36	14	—	17,15	100	46,8	1,1120	—	—	—	—	

des 1:1:2-Salzes erfaßt nunmehr fast $\frac{9}{10}$ des gesamten x -Feldes, während das zur K_2SO_4 -Seite hin verdrängte 2:3:8-Salz sich nur noch auf einem kleinen Kurvenast behauptet. Bei 50° ist es vollständig verschwunden. Auch das 1:4(—5)-Salz weicht mit steigender Temperatur vor dem ständig unlöslicher werdenden und daher immer mehr Feld erobernden 1:1:2-Salz stark zur K_2SO_4 -Ecke hin zurück.

¹⁾ Die Punkte 4 und 5 sollen als Beispiele zeigen, daß sich in der Nähe des Zweisalzpunktes Ce 4, 1:1:2 das wahre Gleichgewicht selbst nach wochenlangem Schütteln häufig noch nicht einstellt.

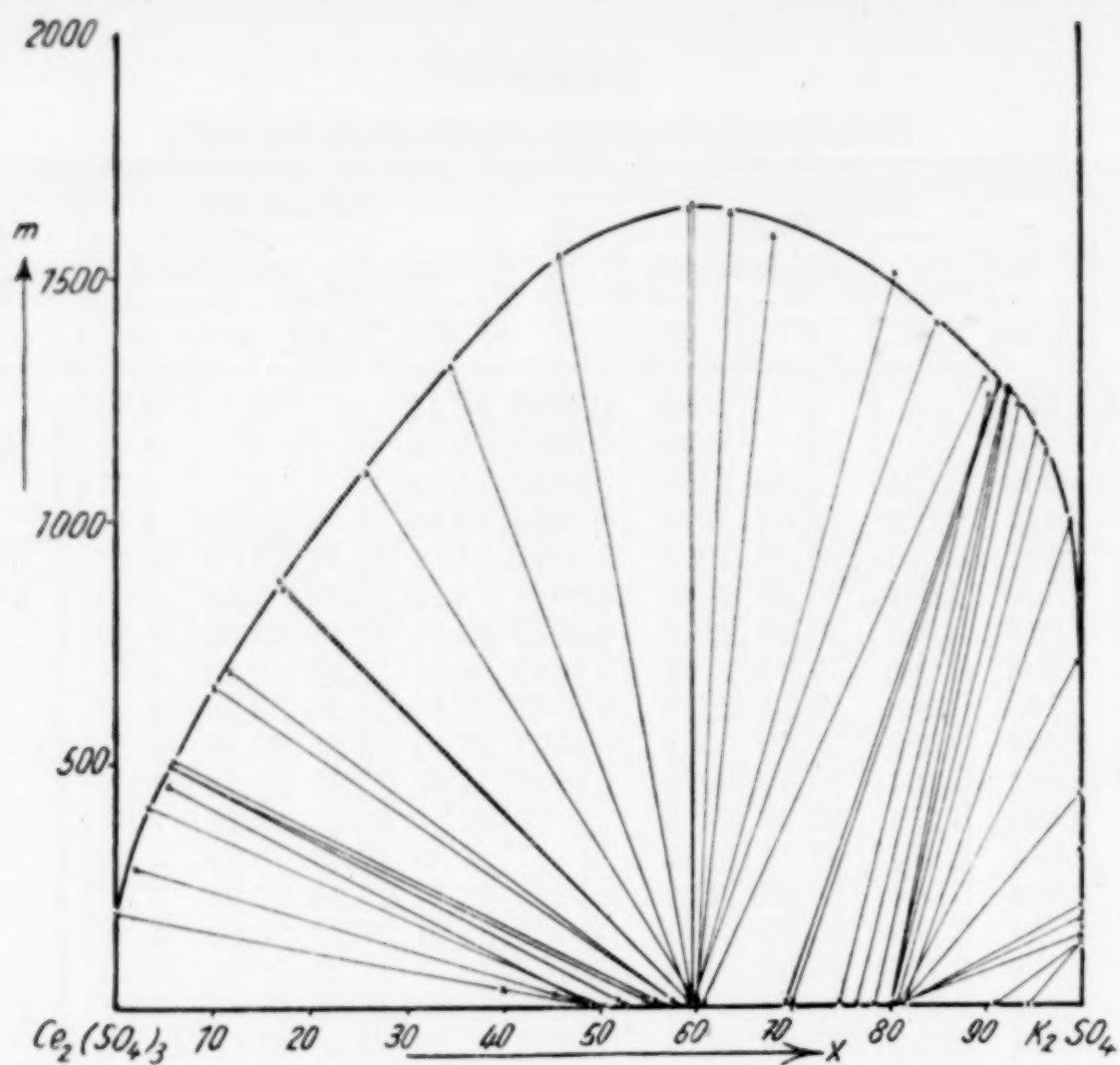


Fig. 1. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 0°

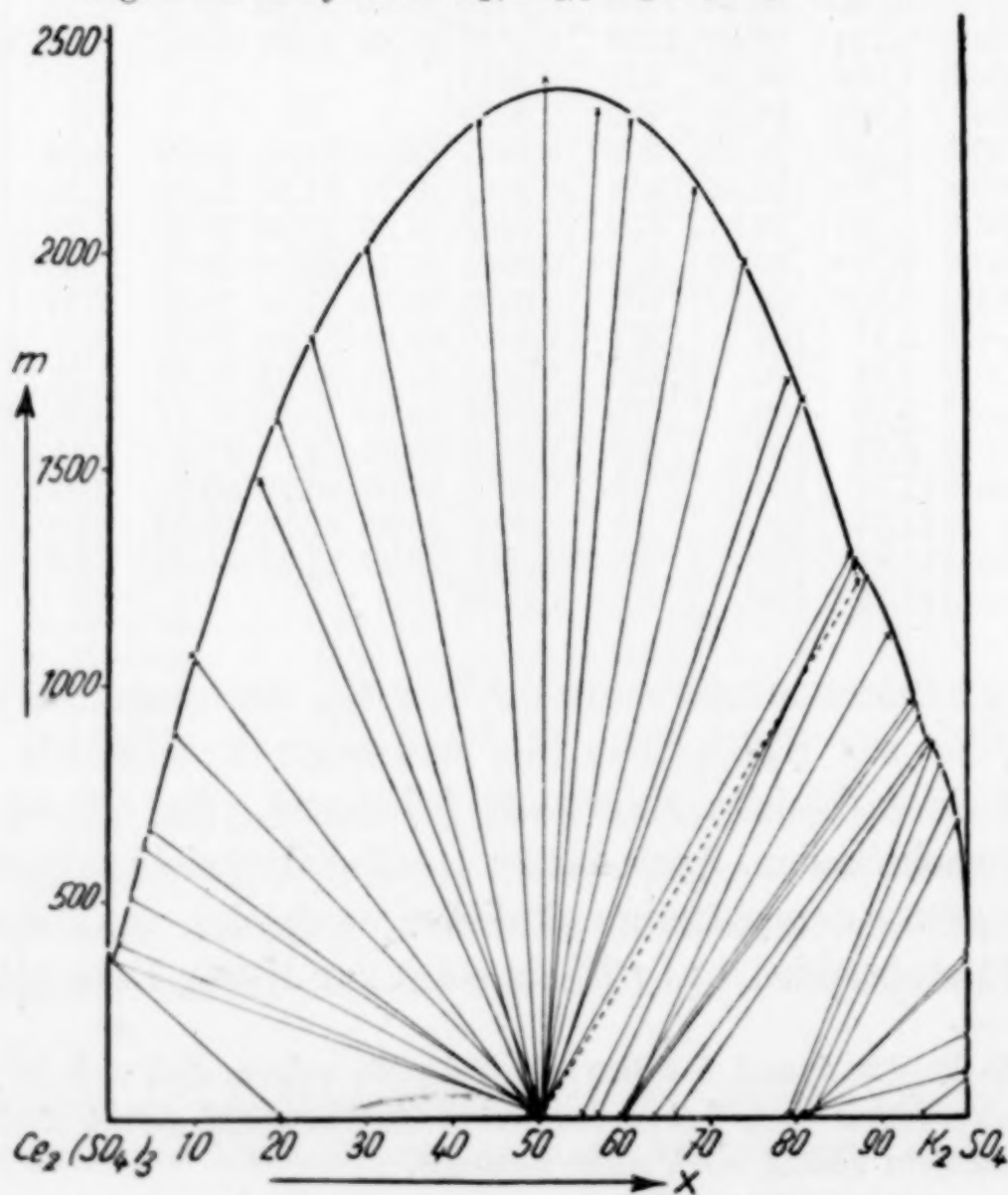


Fig. 2. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°

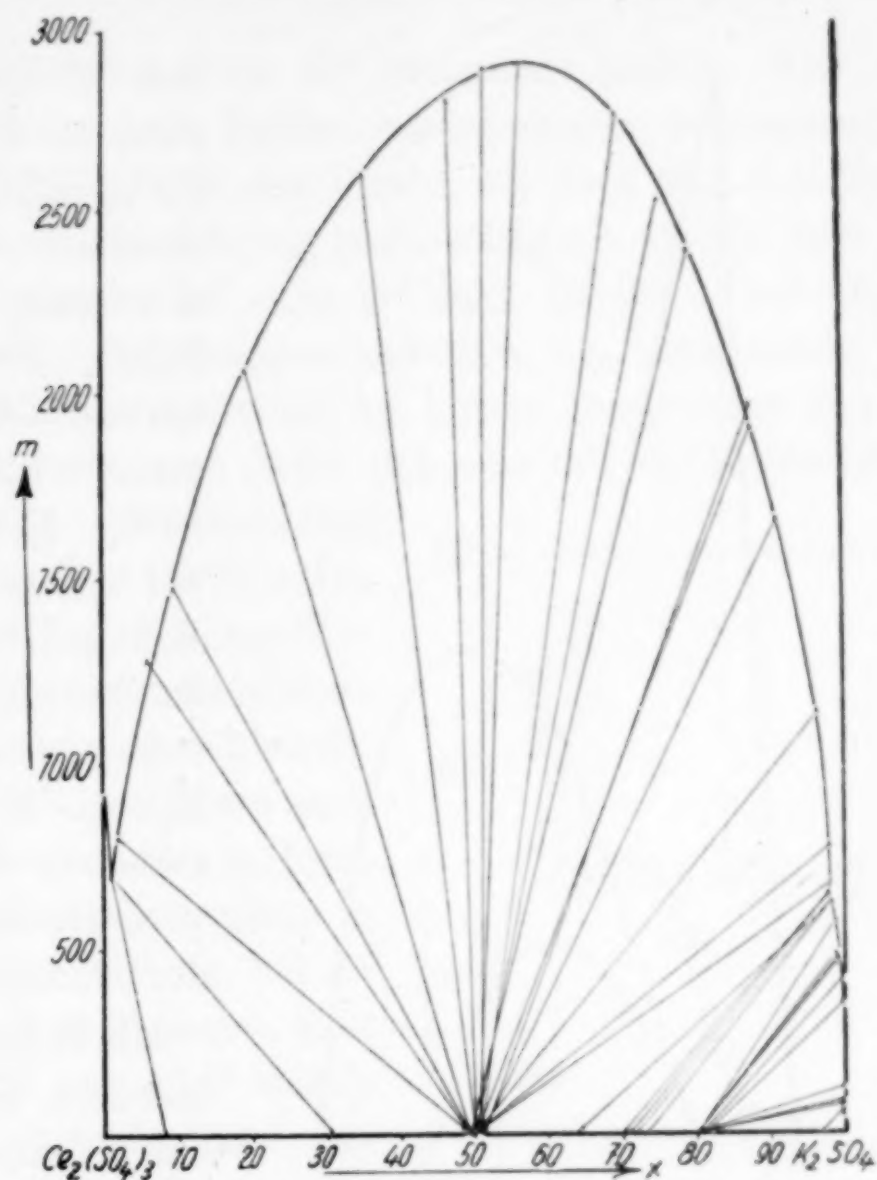


Fig. 3. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 50°

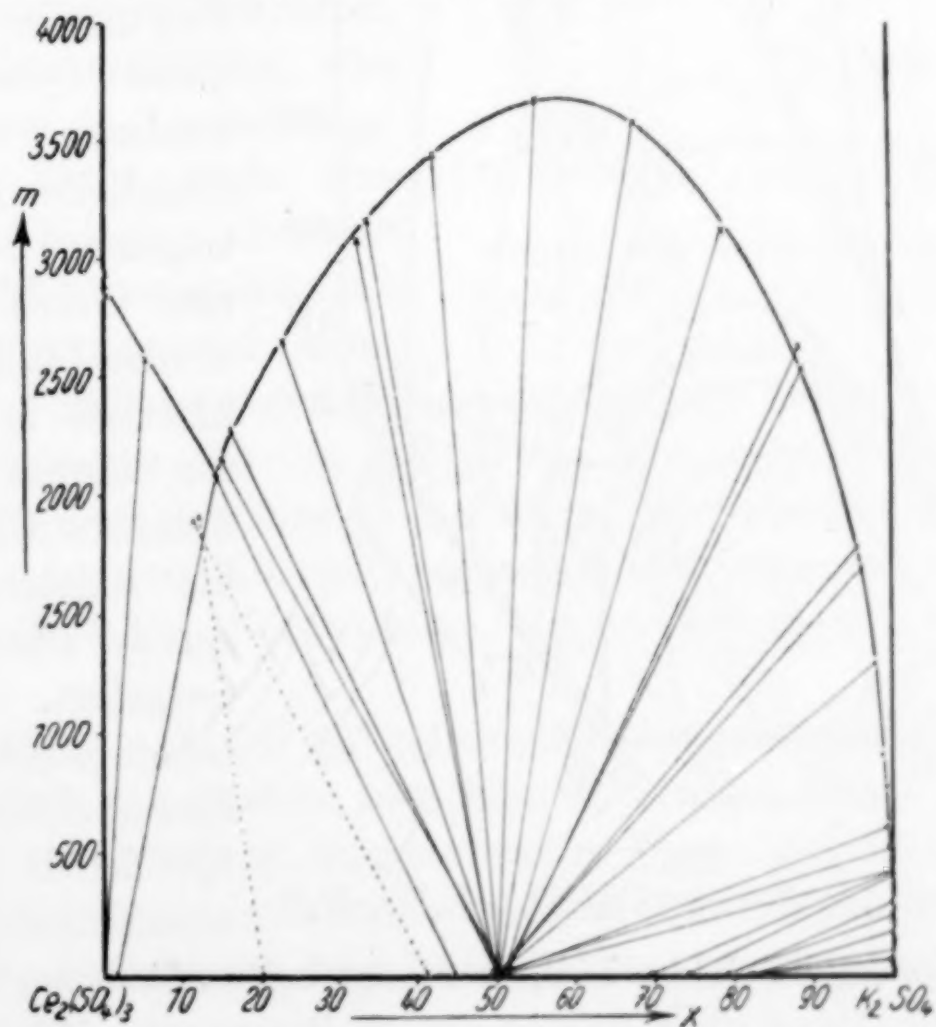


Fig. 4. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 75°

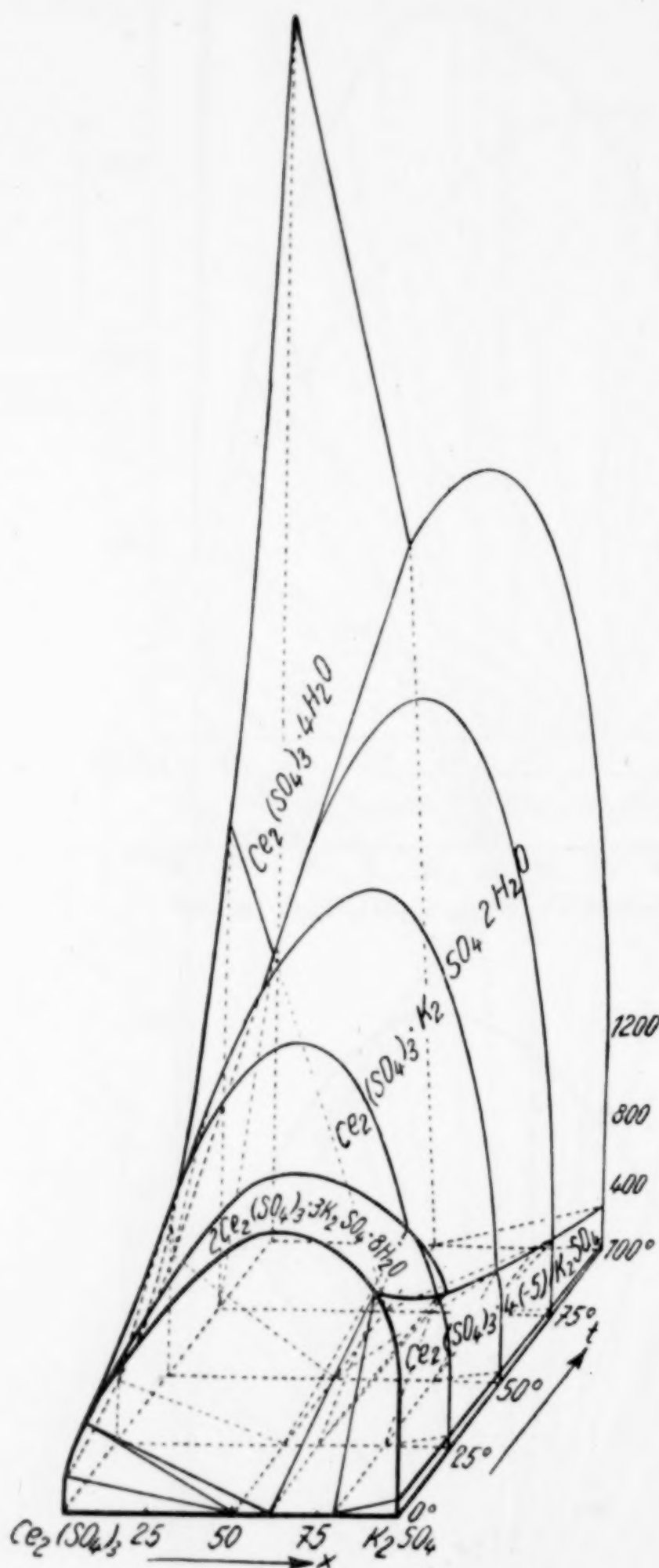


Fig. 5
Die Polytherme des Systems $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

die Grenzen der Salzfelder in ihrer x -Lage bei wechselnder Temperatur verschieben. Das 2 : 3 : 8-Salz ist unterhalb von etwa 17° , das 1 : 1 : 2-

Bei 0° vermögen Lösungen, die mehr als $2,1\%$ K_2SO_4 enthalten, oberhalb von 25° solche mit mehr als $2,3\%$ K_2SO_4 praktisch kein Ceriumsulfat aufzunehmen. So tritt das 1 : 4 (—5)-Salz z. B. bei 75° nur noch in reinen K_2SO_4 -Lösungen auf, der ihm zugehörige Kurvenast, auf dem die K_2SO_4 -Konzentration zwischen $2,3$ und 17% variiert, fällt also mit der Ordinate zusammen.

Mit Hilfe der vier Isothermen ließ sich die das Temperaturgebiet von $0\text{--}100^\circ$ erfassende Polytherme des ternären Systems konstruieren. In der das räumliche xmt -Modell zeigenden Figur 5 sind also nunmehr die gesamten Löslichkeitsverhältnisse in dem ganzen Salzmischungs- und Temperaturbereich und die Existenzbedingungen der einzelnen Salze festgelegt. Die der Grundprojektion dieser Raumpolytherme entsprechende Fig. 6 veranschaulicht, wie sich

Salz oberhalb von etwa 13° kongruent löslich. Aus dem Schnittpunkte der die D.S.-Felder gegeneinander begrenzenden Zweisalzlinien ergibt sich, daß der Punkt, an dem alle drei Doppelsalze in Berührung mit der Lösung gleichzeitig als stabile feste Phasen aufzutreten vermögen, bei etwa 28° liegt. Da das $1:4(-5)$ -Salz in konzentrierten K_2SO_4 -Lösungen unlöslich ist, kann reines Kaliumsulfat in den cerhaltigen Systemen bei keiner Temperatur den B.K. bilden, seine Löslichkeitskurve deckt sich also mit der Zweisalzlinie $1:4(-5)$ -D.S., K_2SO_4 .

Ebensowenig überläßt das $1:1:2$ -Salz den leichter löslichen, höheren Hydraten des Ceriumsulfats einen Existenzbereich. So fehlen die Felder sowohl des 12- wie auch des 8- und des 9-Hydrats, deren obere Umwandlungspunkte in rein wäßriger Lösung bei 3° bzw. 33° und $42,5^{\circ}$ liegen. Erst das oberhalb von $42,5^{\circ}$ stabile Ceriumsulfattetrahydrat erscheint in den Isothermen mit einem eigenen Kurvenast. Wie die ihm zugehörige, alles überragende Verdünnungsspitze in Fig. 5 schön zum Ausdruck bringt, übertrifft seine Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur selbst die des $1:1:2$ -Salzes, und so vermag es dieses bis 100° schon stark zurückzudrängen. Die von uns bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Löslichkeitswerte des reinen Ceriumsulfats ordnen sich vorzüglich der von KOPPEL¹⁾ sichergestellten Gesamtkurve ein, so daß wir diese zur Konstruktion unserer Polytherme übernehmen konnten.

Um die von Z. bei 25° erhaltenen Untersuchungsergebnisse im Vergleich mit den unseren beurteilen zu können, bringt Fig. 7 seine für die xm -Darstellung umgerechneten Werte gemeinsam mit der von uns festgelegten Isotherme. Damit in dem Diagramm erkenntlich ist, welche Löslichkeits- und B.K.-Punkte zusammen gehören, sind

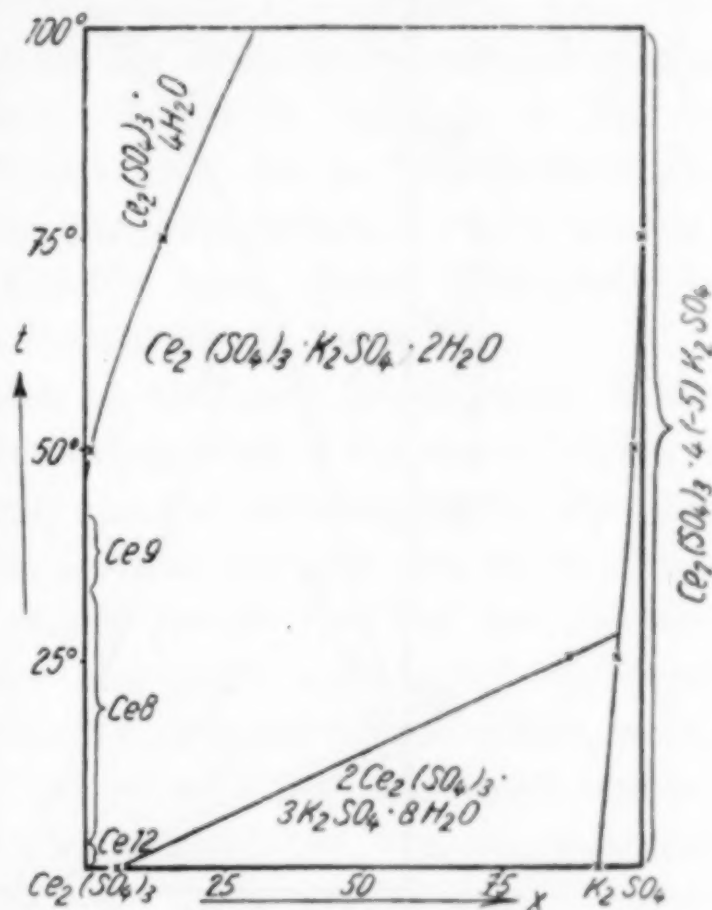


Fig. 6. Die Polytherme des Systems $Ce_2(SO_4)_3-K_2SO_4-H_2O$. ($x t$ -Darstellung)

¹⁾ J. KOPPEL, l. c.

beide jeweils durch Gerade miteinander verbunden. Diese stellen keine Restlinien dar, denn Z. ermittelt die Zusammensetzung der festen Phasen nicht mit Hilfe der Restmethode, sondern durch direkte Analyse der von der Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrierpapier befreien und über Chlorcalcium getrockneten B.K. Die Figur zeigt zunächst, daß seine Löslichkeitspunkte 17—22 im m -Wert

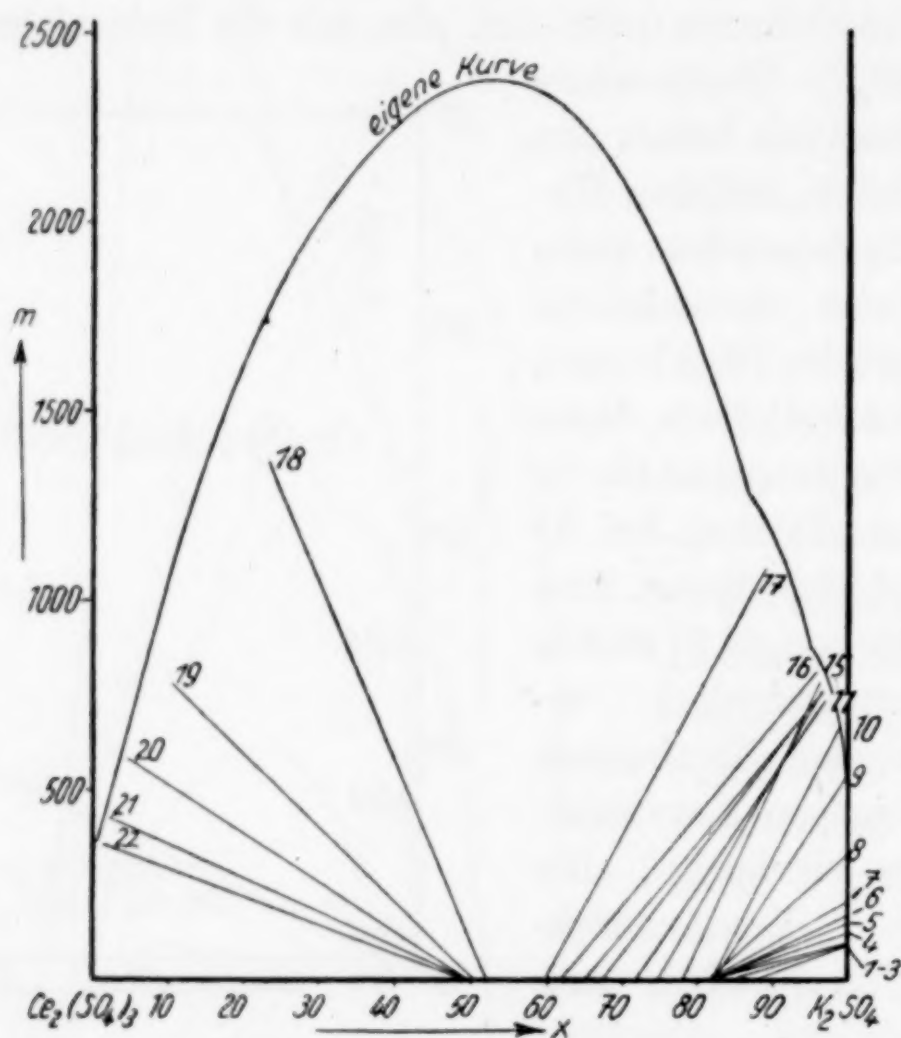


Fig. 7. Das System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ - K_2SO_4 - H_2O bei 25° (nach ZAMBONINI)

zu tief liegen, in diesen Fällen also die wahre Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet worden ist. Weiter ist vor allem zu erkennen, daß seine Versuchspunkte weder die Existenz noch die Feldgrenzen des 2:3:8-Salzes eindeutig sicherzustellen vermögen. Bei rein phasentheoretischer Untersuchungsweise läßt sich ja eine feste Phase erst dann als einheitliches Salz ansprechen, wenn von verschiedenen, einem Kurvenast angehörenden Löslichkeitspunkten aus sich die Restlinien in dem graphisch die Zusammensetzung des Salzes andeutenden Punkte schneiden, bzw. die direkten Analysen der aus Lösungen mit wechselndem Salzmischungsverhältnis herrührenden B.K. eine konstant bleibende Zusammensetzung ergeben. Andererseits ist ein Zweisalzpunkt, falls er sich nicht schon als Schnittpunkt zweier

Löslichkeitskurven genau zu erkennen gibt, erst dann als solcher gekennzeichnet, wenn von einem gleichbleibenden Löslichkeitspunkte aus mehrere Restlinien über den xm -Bereich hin ausstrahlen, der zwischen den der Zusammensetzung der beiden benachbarten Salze entsprechenden Punkten liegt. Die Existenz sowohl des 1:1:2-Salzes wie auch des 1:4(—5)-Salzes ist so von den Z.'schen Versuchspunkten sichergestellt. Das Auftreten des 2:3:8-Salzes folgert Z. dagegen allein aus dem Punkt 17, obgleich dieser in großer Nähe der beträchtlich streuenden Zweisalzpunkte 11—16 liegt. Nun stützt Z. allerdings seine Angaben auch auf die Befunde der mikroskopischen Untersuchung der festen Phasen. Punkt 18, welchen er für den Zweisalzpunkt 1:1:2-, 2:3:8-Salz hält, der in Wirklichkeit aber einem System mit nicht völlig umgewandeltem 1:1:2-Salz entstammt, beweist, wie wenig Gewähr auch dieses Hilfsmittel bei Systemen mit schwer löslichen Bodenkörpern bietet.

Der Gehalt der festen Phasen an chemisch gebundenem Wasser läßt sich, wenn die Salze, wie die vorliegenden D.S.e, nur schwierig so vollkommen rein zu erhalten sind, aus den Schnittpunkten der Restlinien kaum herleiten. Wir haben deshalb versucht, ihn durch direkte Analyse zu ermitteln. Hierzu wurde jeweils ein Teil des „Restes“ sorgfältig zwischen Filtrierpapier abgepreßt und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde an offener Luft liegen gelassen. Die Hydrate des Ceriumsulfats, welche aus ihren reinen Lösungen nur auf diese Weise abgetrennt wurden, konnten so, wie die in den Tabellen angeführten Analysenergebnisse beweisen, sehr rein gewonnen werden. Nach dem gleichen Verfahren ließ sich auch das 1:1:2-Salz, von dem bei allen Versuchstemperaturen zahlreiche Proben entnommen wurden, eindeutig als Dihydrat bestätigen. In allen Fällen ergaben sich Wasserwerte, die nur zwischen 2,01 und 2,05 Mol Wasser schwankten. Die direkte Analyse des 2:3:8-Salzes führte dagegen nicht zu dem erwarteten Wert; die Ergebnisse deuten vielmehr das Vorliegen eines 9-Hydrates an. Die aus den 0°-Versuchssystemen 12, 13, 14 und 20 stammenden Proben des lufttrockenen Salzes zeigten nämlich einen Gehalt von 8,95 bzw. 8,86, 9,03 und 9,10 Mol. Wasser. Nun ist aber zu bedenken, daß sich bei Salzen, die ein derart hohes Molekulargewicht besitzen, außerdem feinpulverig anfallen, die Anzahl der Mol. Hydratwasser auf dem Wege der direkten Analyse kaum zuverlässig feststellen läßt. So ist schwer zu entscheiden, ob unsere Befunde der Angabe Z.'s, die sich allerdings nur auf eine einzige Bestimmung ($m = 8,23!$) zu stützen scheint, vorzuziehen sind. Ein Zurückbleiben von nur

1% Feuchtigkeit würde schon die gefundene Differenz von 1 Mol Wasser ausmachen, und das Schwanken unserer Werte könnte ja darauf hinweisen, daß diese kleinen Mengen bei dem von uns benutzten Trocknungsverfahren in dem feindispersen Salz zurückgeblieben sind. Andererseits kann, wenn man zu scharf trocknet, z. B., wie Z. verfährt, zunächst 3 Tage lang über Chlorcalcium aufbewahrt, auch schon Hydratwasser verloren gehen. Somit bleibt die Frage, ob das 2:3-Salz als 9- oder 8-Hydrat auftritt, offen.

Mit genügender Sicherheit geht dagegen aus unseren Untersuchungsergebnissen hervor, daß die bei hohen K_2SO_4 -Konzentrationen

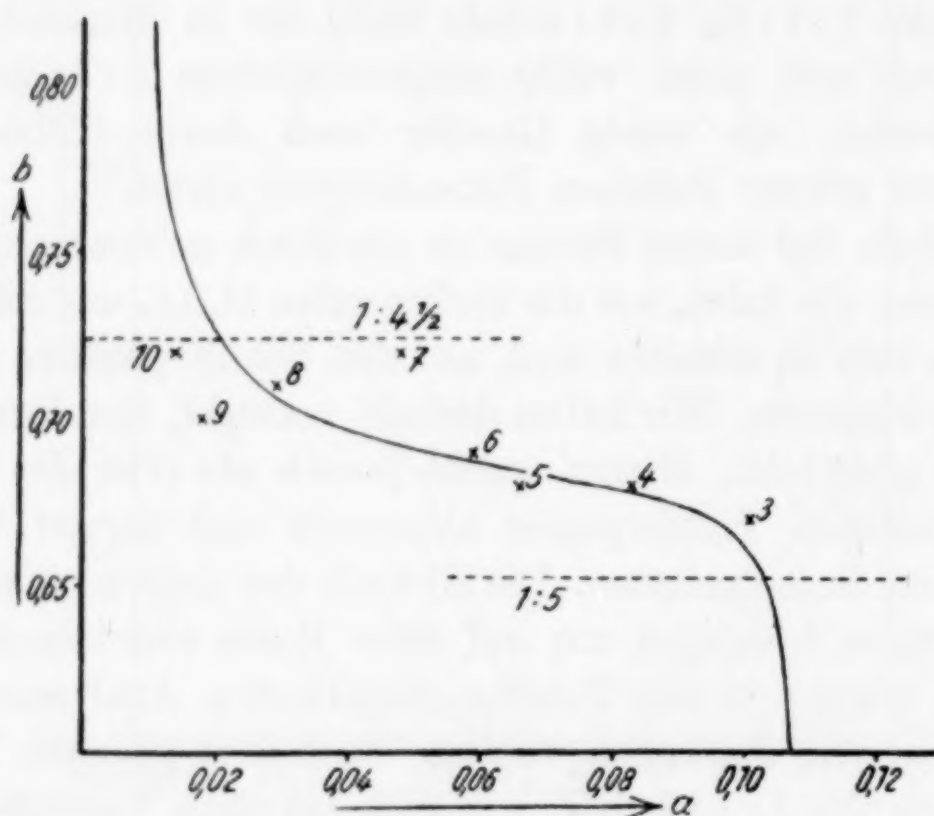


Fig. 8. Die $1:4\frac{1}{2}$ - und $1:5$ -Salzpunkte ZAMBONINI's

auftretenden festen Phasen anders zusammengesetzt sind, als Z. und B. annehmen. B. gibt ja ein $1:5$ -Salz an, ohne daß aus seinem Referat zu entnehmen ist, welche experimentellen Befunde ihn hierzu veranlassen. Die nach Z. für die Existenz eines $1:4\frac{1}{2}$ - und $1:5$ -Salzes sprechenden Versuchspunkte sind in dem Diagramm Fig. 8 in der von ihm bevorzugten graphischen Darstellungsweise nach den von ihm selbst angegebenen Verhältniszahlen wiedergegeben. Z. verfolgt, wie sich bei wechselndem $K_2SO_4:H_2O$ -Verhältnis in der Lösung ($= a$) das Verhältnis $Ce_2(SO_4)_3:K_2SO_4$ im B.K. ($= b$) ändert. Die Versuchspunkte 3, 4, 5 und 6 ordnet er als $1:5$ -Salzpunkte, 7, 8, 9 und 10 als $1:4\frac{1}{2}$ -Salzpunkte je einer Geraden ein und läßt so als Grenze zwischen den Feldern der beiden Salze zwischen den Punkten

6 und 7 eine Stufe entstehen. Zu einer derartigen Auswertung gibt aber die Lage der Punkte untereinander wie auch zu den beiden die theoretische Zusammensetzung der angenommenen Salze angehenden gestrichelten Geraden kaum eine Berechtigung, denn sie streuen dazwischen und lassen sich viel eher, wie in der Figur angedeutet, einer mit steigendem α abfallenden Kurve einordnen. Auch die vielen von uns in diesem Bereich angesetzten Bestimmungen deuten bei keiner Temperatur ein stufenweises Ansteigen des K_2SO_4 -Gehaltes der B.K. an, obgleich wir diesen sehr viel längere Zeit ließen, sich vollständig umzuwandeln. Dagegen zeigen auch unsere Restlinien mit steigendem K_2SO_4 -Gehalt der Lösung ein deutliches Wandern zur K_2SO_4 -Seite hin. In gleichem Sinne verschiebt sich die rechte Grenze dieses Variationsbereiches mit steigender Temperatur, also ebenfalls bei zunehmender K_2SO_4 -Konzentration in der Lösung. Seine linke Grenze liegt ferner bei allen Temperaturen rund bei $x = 80$, also dem Salzmischungsverhältnis 1:4. Nicht zuletzt ist zu berücksichtigen, daß in dem hier in Frage stehenden Gebiete die festen Phasen außerordentlich hochdispers auftreten, ihr Zerteilungsgrad mit wachsendem K_2SO_4 -Gehalt der Lösungen außerdem noch weiter anwächst. Z. selbst beschreibt z. B. auf Grund der mikroskopischen Untersuchung sein 1:4 $\frac{1}{2}$ -Salz als aus ganz kleinen, das 1:5-Salz als aus ganz winzigen, unbestimmbaren Kriställchen bestehend. Daß diese so hochdispersen Salze, die aus praktisch Cefreien, dagegen an K_2SO_4 hochkonzentrierten Lösungen anfallen, leicht K_2SO_4 adsorbieren werden, liegt ohne weiteres nahe, und darauf weist ja auch das Ansteigen der x -Werte mit der K_2SO_4 -Konzentration in der Lösung und der gleichzeitigen Zunahme des Dispersitätsgrades der B.K. hin. Damit ist für die erwähnten Verschiebungen die befriedigende Erklärung gegeben: In dem ternären System treten nur 3 Doppelsalze auf mit dem Mischungsverhältnis 1:1:2, 2:3:9 (oder 8) und 1:4. Die von Z. angenommenen Salze 1:4 $\frac{1}{2}$ und 1:5 existieren nicht und werden nur dadurch vorgetäuscht, daß das 1:4-Salz mit wachsender K_2SO_4 -Konzentration in der Lösung steigende Mengen von K_2SO_4 zu adsorbieren vermag. Da das Salz vollkommen inkongruent löslich ist, kann man weder das adsorbierte K_2SO_4 noch die anhaftende Mutterlauge durch Auswaschen entfernen. Auch wird sich die an K_2SO_4 hochkonzentrierte Mutterlauge aus dem feindispersen Salz durch Abpressen zwischen Filtrierpapier, wie es Z. versucht, nicht einwandfrei wegschaffen lassen. Es werden vielmehr stets kleine Reste zurückbleiben, die genügen werden, den x -Wert

beträchtlich zu erhöhen. In reinem Zustande läßt sich also das 1 : 4-Salz überhaupt nicht gewinnen, und um dies zum Ausdruck zu bringen, wird man seine Zusammensetzung zweckmäßig als 1 : 4(—5) kennzeichnen.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, die uns die Mittel zur Beschaffung des Ceriumsulfats zur Verfügung stellte, und der JUSTUS LIEBIG-Stiftung, die Herrn Dr. SCHACKMANN ein Stipendium gewährte, sagen wir unseren verbindlichsten Dank.

Aachen, *Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1934.

Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. VIII.¹⁾ Über Chromite

Von R. SCHOLDER und R. PÄTSCH

Zahlreiche ältere Untersuchungen von W. HERZ²⁾, W. HERZ und W. FISCHER³⁾, R. KREEMANN⁴⁾, W. FISCHER⁵⁾, A. HANTZSCH⁶⁾, J. K. WOOD und V. K. BLACK⁷⁾ befassen sich mit der Frage, ob sich Chromhydroxyd kolloidal oder echt in Laugen löst. Neuere Untersuchungen ergeben eindeutig, daß beide Möglichkeiten je nach den Versuchsbedingungen realisierbar sind und daher eine Entscheidung im einen oder anderen Sinn nicht grundsätzlich gegeben werden kann.

A. SIMON, O. FISCHER und TH. SCHMIDT⁸⁾ konnten zeigen, daß frisch hergestelltes Chromoxydhydrat-gel stets amorph ist und in sehr verdünnten Laugen peptisiert, also kolloidal gelöst werden kann. Aus Messungen von Viskosität und Leitfähigkeit an Lösungen von Cr_2O_3 in 1 n- und 2 n-Kalilauge schließen K. MOHANLAL und N. R. DHAR⁹⁾, daß $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in diesen Lösungen teilweise im Kolloidzustand vorhanden ist. Andererseits geht aus den umfassenden Untersuchungen von E. MÜLLER¹⁰⁾ und R. FRICKE und O. WINDHAUSEN¹¹⁾ hervor, daß aus Lösungen von Cr_2O_3 in konzentrierten Laugen kristallisiertes Alkalichromit dargestellt werden kann, diese Lösungen

¹⁾ 7. Mitteilung: R. SCHOLDER, „Über Halogeno-hydroxo- und Brenz-katechinato-hydroxo-salze zweiwertiger Schwermetalle“, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 209.

²⁾ W. HERZ, Z. anorg. Chem. **28** (1901), 343.

³⁾ W. HERZ u. W. FISCHER, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 352.

⁴⁾ R. KREEMANN, Z. anorg. Chem. **33** (1903), 94.

⁵⁾ W. FISCHER, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 39.

⁶⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. Chem. **30** (1902), 338.

⁷⁾ J. K. WOOD u. V. K. BLACK, Journ. chem. Soc. **109** (1916), 164.

⁸⁾ A. SIMON, O. FISCHER u. TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1930), 107.

⁹⁾ K. MOHANLAL u. N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 1.

¹⁰⁾ E. MÜLLER, Z. angew. Chemie **35** (1922), 557; Z. phys. Chem. **110** (1924), 363.

¹¹⁾ R. FRICKE u. O. WINDHAUSEN, Z. phys. Chem. **113** (1924), 248; Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 273.

selbst also zweifellos anionisches Chrom in echter Lösung enthalten. Die Zusammensetzung des grünen, wasserlöslichen Natriumchromits, das als Bodenkörper im Gleichgewicht des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ bei starker Laugenkonzentration auftritt, läßt E. MÜLLER offen.

R. FRICKE und O. WINDHAUSEN schlossen „aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven, aus Bodenkörperanalysen usw. der Natriumchromitlaugen, daß diese unter etwa 10 n-Alkali primäres, über 10 n-Alkali tertiäres Chromit enthielten“. Aus konzentrierten Kaliumchromitlaugen erhielten sie die in Nadeln kristallisierende Verbindung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, allerdings erst bei mehr als einjährigem Stehen der Chromitlösung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Darstellung und genauen Feststellung der Zusammensetzung von aus Lösungen kristallisiert erhaltenen Natriumchromiten, da die bisherigen Untersuchungen hierüber noch keine endgültige Klarheit geben konnten. Anschließend wird über die Zusammensetzung der Bodenkörper im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration berichtet und am Ende die Darstellung bisher unbekannter Erdalkalichromite beschrieben.

Aus unseren Untersuchungen über das amphotere Verhalten von Hydroxyden zweiwertiger Schwermetalle ergab sich, daß die Salzbildung in diesen alkalischen Lösungen in einer Addition von NaOH an das Metallhydroxyd besteht und daß die gebildeten Zinkate, Cuprite usw. als Hydroxosalze aufgefaßt werden müssen. Es war anzunehmen, daß auch die Chromitbildung in alkalischer Lösung sich ebenso vollzieht und die Chromite selbst ebenfalls Hydroxosalze sind. Zu dieser komplexchemischen Auffassung der Chromitbildung führten schon unsere ersten Versuche, bei denen wir Chromite mit einem Verhältnis $\text{Cr} : \text{Na} > 3$, nämlich 4—5 erhielten. Die klassische Auffassung der Chromite als Salze der Säure H_3CrO_3 gestattet ungezwungen nur die Formulierung von Chromiten mit $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 3$ oder < 3 ; dagegen ist es sehr wohl möglich, daß $\text{Cr}(\text{OH})_3$ koordinativ mehr als 3 Moleküle NaOH bzw. OH-Ionen addiert unter Erhöhung der Koordinationszahl des als anionisches Zentralatom fungierenden Chroms.

Die bisherige Unsicherheit hinsichtlich der Zusammensetzung der Natriumchromite erklärt sich unseres Erachtens eben dadurch, daß immer wieder Chromite mit $\text{Cr} : \text{Na} > 3$ erhalten wurden [z. B. von R. FRICKE und O. WINDHAUSEN (l. c.) $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 4,38$], deren Existenz aber in Ableitung von der Säure H_3CrO_3 außer-

ordentlich unwahrscheinlich erscheinen mußte, so daß als Erklärung für die hohe Na-Zahl das Anhaften von viel NaOH angenommen wurde.

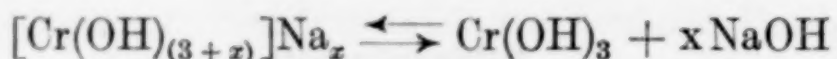
Natriumchromite

Allgemeines: Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Chromoxydhydrates in Laugen von deren Konzentration ist durch die Untersuchungen von E. MÜLLER und R. FRICKE und O. WINDHAUSEN für gewöhnliche Temperatur (18°) völlig geklärt: die Löslichkeit steigt zunächst mit steigender Laugenkonzentration an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder stark. Von diesem Löslichkeitsmaximum an ist wasserlösliches Natriumchromit als Bodenkörper vorhanden. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ in Laugen wirkt sich je nach der Konzentration der Lauge sehr verschieden aus.

Nur bei den höchstkonzentrierten Laugen steigt nach unseren Beobachtungen die Löslichkeit ständig mit der Temperatur bis zum Siedepunkt an; Voraussetzung dafür ist, daß bis zum Siedepunkt wasserlösliches Natriumchromit als Bodenkörper beständig ist; diese Bedingung ist (vgl. Tabelle 2) selbst bei 50%iger Natronlauge nicht ganz erfüllt. Immerhin beobachtet man bei den konzentrierten Laugen stets starke Erhöhung der Cr_2O_3 -Löslichkeit über ein großes Temperaturintervall und kann daher gut kristallisiertes Natriumchromit herstellen durch Abkühlen einer bei höherer Temperatur mit Cr_2O_3 gesättigten konzentrierten Lauge. Für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bei verdünnten Laugen liefert das Verhalten der Natriumchromite mit $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 3-5$ gegen Wasser das Beispiel eines Grenzfalles. Diese lösen sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur völlig klar mit tiefgrüner Farbe; mit steigender Temperatur beobachtet man Ausscheidung von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, die beim Kochen quantitativ wird. Im übrigen ist die Bezeichnung „wasserlöslich“ für diese Chromite nur bedingt richtig, da aus ihren klaren Lösungen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von Tagen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ausfällt.

Diese längst bekannte Tatsache, daß die Lösungen von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ in kalten, verdünnten Laugen bei Temperaturerhöhung Chromoxydhydrat abscheiden, wurde bisher ausschließlich kolloidchemisch als „Ausflockung“ (Koagulation) aufgefaßt. Die reine „Ausflockung“ durch Temperaturerhöhung kann jedoch nur bei dem von vornherein nur kolloidal gelösten Teil des Chromoxydhydrats eintreten; bei dem als Chromit und zwar als Hydroxosalz vorliegenden Chrom

dagegen bedingt die Temperaturerhöhung bei verdünnten Laugen zunächst die Verschiebung des Gleichgewichts



nach rechts. Das entstehende $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kann aber auch nicht kolloidal in Lösung bleiben, sondern wird zufolge der erhöhten Temperatur sofort ausgeflockt. Die Abscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ beim Kochen ist daher durch Koagulation und auch durch Störung des komplexchemischen Gleichgewichts (Spaltung des Hydroxosalzes!) bedingt. Für Laugen mittlerer Konzentration endlich ergibt sich zwangsläufig — unsere Beobachtungen stehen damit im Einklang —, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ erst zunimmt, dann wieder stark fällt. Das Löslichkeitsmaximum verschiebt sich mit steigender NaOH -Konzentration nach höheren Temperaturen und fällt schließlich bei hochkonzentrierten Laugen mit dem Siedepunkt der Lauge zusammen. Die Löslichkeitsumkehr bei mittleren Laugenkonzentrationen, bei denen nahezu alles Cr_2O_3 in echter Lösung als Chromit vorliegen dürfte, ist wiederum eine Folge der Verschiebung des komplexchemischen Gleichgewichts mit steigender Temperatur. Diese Vorstellung findet ihre experimentelle Stütze in der von uns gemachten Beobachtung, daß aus 50%iger Lauge bei Zimmertemperatur ein höheres Chromit ($\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 5$) auskristallisiert, bei etwa 80° dagegen Trinatriumchromit.

Zur Darstellung der Chromite wurde die kalte, konzentrierte Lauge stets durch Filtration vom ausgeschiedenen Na_2CO_3 befreit. Das verwendete Chromoxydhydrat (Chromhydroxyd reinst „Kahlbaum“) enthielt 48,8% Cr_2O_3 ; 46,3% H_2O , 2,1% Na_2O , 1,7% CO_2 und sehr wenig SO_4 ($\text{Cr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,99$).

Pentatriumchromit $[\text{Cr}(\text{OH})_5]\text{Na}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Man löst 3 g Chromoxydhydrat in 50%iger Natronlauge, hergestellt aus 600 g NaOH und 600 cm³ H_2O ¹⁾, durch Kochen am Rückflußkühler bis zur klaren Lösung. Die auf 50—60° gekühlte Chromitlauge wird von sehr wenig Ungelöstem abfiltriert. Bei Zimmertemperatur kristallisiert die Verbindung im Lauf eines Tages in Form gut ausgebildeter, zu Sternen aggregierter hellgrüner Nadeln aus. Die Abscheidung des Chroms aus der Lösung ist nahezu quantitativ. Über Schwefelsäure im Exsikkator verliert die Verbindung

¹⁾ Diese große Menge Lauge ist notwendig.

nicht ganz 4 Mol H_2O entsprechend den 4 Molen Hydratwasser. Analyse vgl. Tabelle 1, Nr. 1—3.

Trinatriumchromit $[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$

Während reines Pentanatriumchromit nur aus Lösungen mit wenig Cr_2O_3 erhalten werden kann, ist es für die Darstellung des Trinatriumchromits notwendig, die Cr_2O_3 -Konzentration der 50%igen Lauge wesentlich zu erhöhen. Man löst 9 g Chromoxydhydrat, siedend am Rückflußkühler in 50%iger Lauge (600 g NaOH + 600 g H_2O), filtriert bei 90—100° und läßt das Filtrat im Wasserbad bei 75—80° 1—2 Stunden stehen. Das Chromit scheidet sich in kleinen, dunkelgrünen würflichen Kristallen aus, die in kaltem Wasser vorübergehend (vgl. oben) klar löslich sind.

Analyse vgl. Tabelle 1, Nr. 4—7; Nr. 4—6 sind wie stets auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet, Nr. 7 auf Ton über H_2SO_4 . Die Verbindung kristallisiert wasserfrei; das über 3 Mol hinausgehende Wasser ist anhaftend, wie es immer bei den von uns dargestellten Hydroxosalzen gefunden wurde.

Tabelle 1

Nr.	% Cr	% Na	% H_2O	% CO_2	Cr : Na : H_2O	Bemerkungen
1	13,07	29,90	37,43	—	1 : 5,17 : 8,27	
2	13,03	29,74	38,72	1,56	1 : 5,16 : 8,58	
3	13,41	30,17	38,62	1,70	1 : 5,09 : 8,32	
4	21,43	29,45	27,51	1,0	1 : 3,11 : 3,71	
5	21,33	29,15	27,69	0,92	1 : 3,10 : 3,75	
6	20,66	29,97	28,37	0,94	1 : 3,28 : 3,97 ¹⁾	
7	21,06	31,57	24,43	1,18	1 : 3,39 : 3,35	über H_2SO_4 getrocknet
8	14,85	27,08	—	—	1 : 4,12	Lauge 15,8 normal
9	14,90	28,49	—	—	1 : 4,33	„ 15,7 „
10	15,42	30,14	—	—	1 : 4,42	„ 17,6 „
11	14,18	29,28	—	—	1 : 4,67	„ 18,6 „
12	14,21	30,00	37,67	1,31	1 : 4,79 : 7,69	„ 17,2 „
13	13,50	29,02	—	—	1 : 4,86	„ 18,5 „
14	14,15	30,53	37,76	1,0	1 : 4,88 : 7,71	„ 18,3 „
15	14,04	30,38	36,77	1,10	1 : 4,89 : 7,56	„ 18,6 „
16	14,19	31,15	36,05	—	1 : 4,97 : 7,33	„ 18,6 „
17	13,48	30,00	38,26	0,91	1 : 5,04 : 8,20	„ 18,7 „
18	13,82	30,91	37,18	—	1 : 5,06 : 7,77	„ 18,0 „
19	13,63	30,57	38,02	1,08	1 : 5,07 : 8,06	„ 18,6 „
20	14,46	26,65	—	—	1 : 4,10	
21	14,94	27,43	40,36	0,61	1 : 4,15 : 7,80	
22	14,52	27,50	39,38	1,32	1 : 4,20 : 7,67	

Man erhält Trinatriumchromit auch unmittelbar als Bodenkörper, wenn man soviel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ mit starker Lauge erhitzt, daß

¹⁾ Verlor über H_2SO_4 bis zur Konstanz nachträglich noch 0,55 Mol H_2O .

nicht alles in Lösung geht. Bei den Versuchen der Tabelle 2 wurde stets soviel Chromoxydhydrat, daß immer Bodenkörper vorhanden war, mit Natronlauge der angegebenen Konzentration einige Stunden auf die angegebene Temperatur gebracht und der Bodenkörper sofort heiß abfiltriert und auf Ton getrocknet.

Tabelle 2

Nr.	g NaOH auf 100 cm ³ H ₂ O	Temperatur in °C	Bodenkörper Löslichkeit in H ₂ O	Cr : Na
1	60	70	unlöslich	1 : 2,51
2	80	75	löslich	—
3	80	128	unlöslich	1 : 2,26
4	100	75	löslich	1 : 3,55
5	100	100	„	1 : 3,50
6	100	133	unlöslich	—
7	110	100	löslich	1 : 3,48
8	120	100	„	1 : 3,46
9	120	142	„	1 : 3,50

Das so in beliebiger Menge leicht darstellbare Trinatriumchromit filtriert ziemlich schlecht, läßt auch keine Kristallform erkennen und enthält infolge dieser Beschaffenheit wesentlich mehr NaOH anhaftend als die schön kristallisierten Präparate 4—7 der Tabelle 1. Tabelle 2 demonstriert gleichzeitig die oben erörterte Verschiebung des komplexchemischen Gleichgewichts mit steigender Temperatur. Nr. 2 gibt bei 75° einen wasserlöslichen Bodenkörper, ist also mit Sicherheit Trinatriumchromit; bei 128° (Nr. 3) dagegen ist mit Lauge gleicher Konzentration der Bodenkörper in H₂O nicht löslich. Ob ein Dinatriumchromit oder nur Cr₂O₃ · aq mit viel adsorbierten NaOH als Bodenkörper bei 128° vorliegt, bleibt zunächst offen. Analog sind die Versuche 5 und 6 mit 50%iger Natronlauge. Schließlich erhält man Trinatriumchromit auch als Bodenkörper beim Schütteln von Lauge mit Cr₂O₃ · aq bei Zimmertemperatur (vgl. darüber S. 420).

Natriumchromit mit Cr : Na = 1 : 4—5

Aus dem Filtrat des Trinatriumchromits erhält man bei weiterer Abkühlung, beginnend bei 36—40°, eine neue Kristallisation, die sich durch eine völlig andere Kristallform scharf vom Penta- und Trinatriumchromit unterscheidet. Die Analyse der durchaus einheitlichen Kristallisationen lieferte jedoch wechselnde Na-Verhältniszahlen zwischen 4,20 und 5,10. Es handelt sich um eine Mischkristallreihe zwischen Pentanatriumchromit und einem bisher nicht

beschriebenen Tetranatriumchromit, das zwar immer wieder, aber ganz rein nicht sicher reproduzierbar erhalten wurde. Die Mischkristallreihe umfaßt in der Tabelle 1 die Nummern 8—19.

Die Präparate Nr. 17—19 stimmen in ihrer Zusammensetzung, jedoch nicht in der Kristallform mit Nr. 1—3 (Pentanatriumchromat) völlig überein. Nr. 1—3 kristallisiert in dünnen Nadeln, Nr. 17—19 in scharf begrenzten, dünnen, rhombischen Plättchen. Das Pentanatriumchromit scheint demnach dimorph zu sein. Dieselbe Kristallform wie Nr. 17—19 zeigen nun auch Nr. 12—16, deren Na-Zahl jedoch erheblich unter 5 liegt. Mit sinkender Na-Zahl (9—11) verlieren die Kristalle ihre scharfe Begrenzung und erscheinen als abgerundete, stark aggregierte Plättchen. Jede einzelne Kristallisation sieht völlig einheitlich aus; die Änderung des Kristallhabitus ist mit steigender Na-Zahl kontinuierlich. Am Anfang der Reihe steht ein reines Tetranatriumchromit (Nr. 8) $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_7 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_4 \cdot 2-3 \text{H}_2\text{O}$.

Bezüglich des Gehalts an Kristallwasser (2—3 Mol) besteht eine kleine Unsicherheit. Die Existenz dieses Tetranatriumchromits wird auch noch dadurch sichergestellt, daß wir vom Al und vom dreiwertigen Fe denselben Typus darstellen konnten und zwar mit 2 Mol H_2O außerhalb des komplexen Anions¹⁾. In Nr. 20—22 sind weitere Analysen von reinem Tetrachromit, das in geschweiften, aggregierten Plättchen kristallisiert, wiedergegeben. Nr. 20 kristallisierte bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Filtrat von Versuch 5 (Tabelle 2) aus. Nr. 21 und 22 wurde nach der Methode, die noch am sichersten reines Tetranatriumchromit liefert, dargestellt; 150 g NaOH, 300 cm³ H_2O , 60 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ 3 Stunden bei 40—50° geschüttelt; ohne zu filtrieren wurden 120—140 g NaOH bei 50° zugegeben. Aus dem Filtrat kristallisiert das Salz in 2—3 Tagen in reichlicher Menge in Form grasgrüner Plättchen aus.

Es existieren also die 3 Natriumchromite (I) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$, (II) $[\text{Cr}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})]\text{Na}_4$, (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_8]\text{Na}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, außerdem eine Mischkristallreihe zwischen II und III. Für ihre Darstellung ergibt sich aus unseren zahlreichen Versuchen ein klares Bild:

Sättigt man 50%ige Natronlauge siedend mit Chromoxydhydrat (etwa 9 g für 600 g NaOH + 600 cm³ H_2O), so kristallisiert aus der tiefgrünen Lösung bei 80—90° das Trinatriumchromit in charakteristischen, würflichen Kristallen aus. Bei weiterer Abkühlung beob-

¹⁾ Noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

achtet man schon bei etwa 50° neben den Würfeln die Plättchen der Mischkristallreihe; läßt man einige Stunden bei dieser Temperatur stehen oder auch weiter abkühlen, so verschwinden die Würfel des Trinatriumsalzes vollständig und es bleibt eine einheitliche Kristallisation mit einer Na-Zahl zwischen 4 und 5. Arbeitet man daher ohne besonders ausgewählte Bedingungen, so erhält man die am leichtesten zugängliche Mischkristallisation zwischen II und III¹⁾ mit völlig einheitlichem Kristallbild. Das Wesen dieser Kristallisation konnte erst erkannt werden, nachdem die Reindarstellung von II und III gelungen war.

Die Darstellung des reinen Pentanatriumchromits erfolgt methodisch ganz ebenso wie die der Mischreihe, nur daß dabei (vgl. oben) nur so wenig Chromoxydhydrat angewandt werden darf, daß die Lösung ohne vorher eintretende Kristallisation auf Zimmertemperatur gekühlt werden kann. Die Kristallisation selbst erfolgt dann sehr zögernd im Lauf eines Tages. Entsprechend erhält man Mischkristalle mit Na-Zahlen nahe an 5 nur, wenn mit Chromoxyd nicht gesättigt wird (3—6 g Chromoxydhydrat auf 600 g NaOH + 600 cm³ H₂O) oder, wenn im Falle der Sättigung die Kristallisation des Trinatriumsalzes bei 80 — 90° abgewartet, dieses durch Filtration abgetrennt und damit die Cr-Konzentration der Lösung verringert wird. Mischkristalle mit niederen Na-Zahlen bekommt man umgekehrt nur aus mit Cr₂O₃ weitgehend gesättigten Laugen (7—9 g Chromoxydhydrat) ohne Berücksichtigung der Zwischenkristallisation des Trinatriumsalzes, das sich von 60° ab abwärts sehr schnell in die Mischkristalle umwandelt. Die mit 50%iger Lauge hergestellte Chromitlösung ist bei 80 — 90° mit Trinatriumchromit im Gleichgewicht, bei gewöhnlicher Temperatur mit Pentanatriumsalz, bei 40 — 50° mit der Mischkristallisation. Diese tritt auch als an sich instabile Phase bei gewöhnlicher Temperatur auf, wenn die Kristallisation beim allmählichen Abkühlen schon bei etwa 40° mit den Mischkristallen begonnen hat. Das tritt ein, wenn viel Cr₂O₃ in Lösung ist. Die Umwandlung der bei Zimmertemperatur instabilen Mischkristallisation in das stabile Pentanatriumsalz geht nur sehr langsam, wurde aber im Verlauf von Wochen wenigstens qualitativ festgestellt. Nr. 17—19 sind genau genommen — unter Berücksichtigung der stets anhaftenden Lauge — nicht reines Pentasalz anderer Kristallform als Nr. 1—3, sondern eher Endglieder der

¹⁾ Ganz gelegentlich wurde auch die Verbindung II auf diesem Wege rein erhalten.

Mischkristallreihe mit Na-Zahlen, die etwas unter 5 liegen (etwa 4,85 bis 4,95). Es ist sehr zu beachten, daß sämtliche Natriumchromite aus 50%iger Lauge erhalten werden können. Die Konzentration der Lauge kann in mäßigen Grenzen abgeändert werden, ohne daß dadurch die Art der Kristallisation beeinflußt wird; maßgeblich bleibt in erster Linie die Temperatur und die Cr-Konzentration.

Untersuchung von Bodenkörpern im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$

Bei Zimmertemperatur ist mit sehr verdünnter Natronlauge $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, mit hochkonzentrierter, wie oben gezeigt wurde, Pentanatriumchromit im Gleichgewicht. Die Existenz von Tetra- und Trinatriumchromit ist durch Versuche sichergestellt; es fehlt aber noch die Zuordnung der Laugenkonzentration, mit denen sie bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewicht sind. Auch ist zwischen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ und Trinatriumchromit die Existenz von Mono- und Dinatriumsalz als Bodenkörper bei entsprechenden Laugenkonzentrationen sehr wohl möglich. Die Gleichgewichtsuntersuchungen von E. MÜLLER und R. FRICKE und O. WINDHAUSEN geben über die Zusammensetzung des Bodenkörpers nur unvollkommene Auskunft. Es wird nur immer angegeben, ob in H_2O löslich oder unlöslich. Die Bezeichnung „wasserlöslich“ besagt nach unseren Erfahrungen, daß im Bodenkörper das Verhältnis Cr : Na mindestens 1 : 2,9 sein muß; es kann also noch ganz wenig unter dem des Trinatriumsalzes liegen. Dieser ausgezeichnete Punkt, Auftreten eines wasserlöslichen Chromits als Bodenkörper, liegt bei E. MÜLLER bei der Laugennormalität 14, bei R. FRICKE und O. WINDHAUSEN bei der Normalität 10, bei Versuchen mit unserem Chromoxydhydrat KAHLBAUM wird er, wie Tabelle 3 zeigt, selbst bei stärkster Laugenkonzentration nicht erreicht.

Tabelle 3

Nr.	Normalität der Lauge	Bodenkörper Cr : Na : H_2O	Nr.	Normalität der Lauge	Bodenkörper Cr : Na : H_2O
1	1,16	1 : 0,41 : 5,00	7	11,7	1 : 1,15 : 7,41
2	3,79	1 : 0,52 : 7,27	8	13,6	1 : 1,91 : 7,72
3	5,94	1 : 0,63 : 8,08	9	14,1	1 : 1,35
4	7,73	1 : 1,00 : 8,42	10	15,4	1 : 1,92 : 6,78
5	9,87	1 : 1,05 : 9,33	11	16,6	1 : 1,03
6	11,2	1 : 1,51	12	19,2	1 : 0,95

Bei Nr. 1—12 wurden je 15 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ mit 100 cm³ Lauge im Thermostaten bei 25° 12—14 Tage geschüttelt. Die abfiltrierten Bodenkörper wurden auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet. Sie

waren schmierig und schwer filtrierbar, und griffen zudem die Tonteller beim Trocknen viel stärker an als die kaum angreifenden, kristallisierten Chromite und sogar mehr, als kristallisiertes $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Versuche zeigen, daß unser $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ bei 25° in absehbarer Zeit nicht in Reaktion tritt; der Na-Gehalt der Bodenkörper ist wohl in der Hauptsache adsorbiertes NaOH , das infolge der schleimigen Beschaffenheit nicht entfernt werden kann.

Tabelle 4

Nr.	Normalität der Lauge	Bodenkörper $\text{Cr} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O}$	Bemerkungen
1	1,98	1 : 0,53 : 7,24	pulvrig, unlöslich
2	3,88	1 : 0,68 : 8,37	„ „
3	5,63	1 : 0,82 : 9,66	„ „
4	7,45	1 : 0,84 : 10,03	„ „
5	9,44	1 : 0,94 : 11,1	„ „
6	10,9	1 : 0,74 : 8,43	„ „
7	12,1	1 : 1,72 : 8,28	schmierig, unlöslich
8	12,8	1 : 1,83 : 7,86	„ „
9	14,0	1 : 1,81 : 7,22	„ „
10	14,7	1 : 2,28 : 7,36	„ „
11	16,6	1 : 2,56 : 5,98	„ „
12	16,9	1 : 2,33 : 7,62	„ „
13	17,5	1 : 2,89 : 8,32	schmierig, löslich
14	17,9	1 : 3,09 : 7,50	kristallin, löslich
15	18,5	1 : 4,37 : 9,34	„ „

Eine zweite Versuchsreihe (Tabelle 4) wurde ebenso im Thermostaten bei 40° durchgeführt. Die Bodenkörper Nr. 1—6 waren nach dem Trocknen pulvrig; sie enthalten wohl nur adsorbiertes NaOH , dessen Menge sich zwischen 5,6 und 10,9 Laugennormalität nur wenig ändert. Nr. 7—13 filtrierten schlecht und bleiben auch auf Ton noch etwas schmierig. Zwischen 12,1 und 14,0 Normalität ändert sich die Na-Zahl kaum; von 10,9 nach 12,1 dagegen sprunghaft. Man ist versucht, die Bodenkörper 7—9 als Mononatriumchromit anzusprechen. Ebenso könnte bei 10—12 Dinatriumchromat vorliegen. 14 und 15 sind undeutlich kristallin und wasserlöslich. Nr. 14 ist Tri-, Nr. 15 Tetranatriumchromit.

In einer weiteren Versuchsreihe (Tabelle 5) wurden je 25 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ mit 100 cm³ H_2O und der angegebenen Menge NaOH einige Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt; zwischendurch wurde jedoch der Kolbeninhalt (sehr im Unterschied von den Versuchen der Tabelle 3) mehrmals auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt, um die Umwandlung zu beschleunigen.

Tabelle 5¹⁾

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
g NaOH . .	25	30	35	40	50	60	65	70
Normal . .	6,2	7,3	8,4	9,5	11,5	13,2	14,0	14,9
Na-Zahl . .	0,72	0,84	1,06	1,12	1,13	1,44	1,77	1.

Nr.	9	10	11	12	13	14	15
g NaOH . .	80	85	90	100	110	120	130
Normal . .	16,4	17,1	17,9	19,2	—	—	—
Na-Zahl . .	1.	1.	2,93	3,01	3,41	3,62	3,32

Die Versuche ergaben für Zimmertemperatur wasserlösliches Chromit als Bodenkörper von der Normalität 14,9 an; die Existenz eines Mononatriumchromits könnte aus den Versuchen Nr. 3—6 geschlossen werden. Die Laugen, die über oder etwas unter 50% liegen (Nr. 11—15), geben nicht sehr reines Trinatriumchromit, obwohl hier nach den Kristallisationsversuchen Pentachromit zu erwarten wäre.

Bei den Laugen 90—130 g NaOH auf 100 cm³ H₂O wird der Bodenkörper inhomogen, wie schon E. MÜLLER beobachtete. Er besteht aus einem feinen, grasgrünen Niederschlage und aus zu groben, schwarzgrünen Körnern aggregierten Kristallen. Beide Anteile können mit der Zentrifuge scharf getrennt werden; sie ergaben dieselbe Zusammensetzung.

Zusammenfassend ergibt sich für die Untersuchung des Gleichgewichts Cr₂O₃—Na₂O—H₂O, daß der schon von E. MÜLLER und R. FRICKE betonte Einfluß der Alterung des Chromoxydhydrats so stark werden kann, daß dieses bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mehr reagiert. Infolge dieses Einflusses wird auch jede Untersuchung des Gleichgewichts für das verwendete Chromoxydhydrat spezifisch sein.

Die Einstellung des wahren Gleichgewichts ist nur mit Chromoxydhydrat, das überhaupt nicht gealtert ist, zu erreichen. Aber selbst wenn der ganze Bodenkörper zu wasserlöslichen Chromit reagiert hat, kann das entstandene Chromit sehr wohl instabil sein für die betreffende Laugenkonzentration. Die Umwandlung von Trinach Tetra- und gar Pentanatriumchromit unter der zähen Lösung erfolgt bei Zimmertemperatur nicht oder nur sehr langsam. So erklärt sich, daß die Versuche 12—15 (Tabelle 5) nur Trinatrium-

¹⁾ Die Normalität ist berechnet, Na-Zahl = Atome Na auf 1 Cr; Bodenkörper 8—10 nicht analysiert, jedoch wasserlöslich; Parallelversuche zu 12 ergaben die Na-Zahl 3,18 bzw. 2,98.

chromit lieferten in einem Laugenkonzentrationsbereich, in dem bei 18° Pentachromit die allein stabile Verbindung ist. Temperaturerhöhung erleichtert auch hier die Einstellung des Gleichgewichts, so daß Lauge derselben Konzentration, die bei 18° Trinatriumchromit lieferte, bei 40° (vgl. Tabelle 4, Nr. 15) Tetrasalz als Bodenkörper ergab.

Die Existenz von Mononatriumchromit erscheint auf Grund der Versuche wahrscheinlich, die von Dinatriumsalz möglich. Die Entscheidung kann nur durch Darstellung der kristallisierten Verbindungen getroffen werden. Entsprechende Versuche schlugen bisher fehl.

Erdalkalichromite

Man erhält definierte Chromite von Ba und Sr als feinkristalline, graugrüne Niederschläge durch Fällung von Natriumchromitlösungen (hergestellt mit 50%iger Lauge) mit Lösungen von Barium- bzw. Strontiumhydroxyd.

Bariumchromit $[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2\text{Ba}_3$

In 50%iger Natronlauge, aus 200 g NaOH + 200 cm³ H₂O in Cu-Erlenmeyer hergestellt und vom Na₂CO₃ abfiltriert, wird im Cu-Gefäß 3 g¹⁾ Chromoxydhydrat siedend gelöst. Aus der heißen, filtrierten Lösung fällt bei Zugabe einer Lösung von 12 g Ba(OH)₂·8H₂O in 30 cm³ H₂O (Cr : Ba = 1 : 1,5) sofort ein sehr feiner Niederschlag. Die Fällung ist nahezu quantitativ.

Strontiumchromit $[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2\text{Sr}_3$

Darstellung analog der des Ba-Salzes mit 3 g Sr(OH)₂·8H₂O, in 40 cm³ H₂O siedend gelöst (Cr : Sr = 1 : 1,05).

Tabelle 6

Nr.	% Cr	% Ba(Sr)	% Na	% H ₂ O	% CO ₂	Cr:Ba(Sr):H ₂ O:Na
1a)	12,66	53,38	1,77	18,91	0,63	1 : 1,59 : 4,31 : 0,31
1b)	13,14	53,28	1,15	17,70	0,83	1 : 1,53 : 3,89 : 0,19
2a)	12,62	51,60	2,61	20,00	0,56	1 : 1,55 : 4,57 : 0,47
2b)	13,59	53,74	1,43	18,16	0,55	1 : 1,50 : 3,86 : 0,23
3b)	14,19	55,75	0,71	17,10	0,42	1 : 1,49 : 3,48 : 0,11
4a)	15,83	39,68	2,72	21,91	0,73	1 : 1,49 : 4,0 : 0,39
4b)	17,06	43,19	1,79	21,25	1,18	1 : 1,50 : 3,60 : 0,23
5b)	16,72	43,03	1,15	20,27	0,53	1 : 1,52 : 3,50 : 0,15

¹⁾ Glas ist wegen der Schwerlöslichkeit von Bariumsilikat hier nicht verwendbar.

In Tabelle 6 sind die Analysenzahlen für Ba- (Nr. 1—3) und Sr-Chromit (Nr. 4 und 5) wiedergegeben. Dabei sind die mit a) gekennzeichneten Fällungen nach der Filtration sofort auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet, während die mit b) bezeichneten mehrmals mit 40—50° warmem H_2O gewaschen und dann auf Ton getrocknet sind. Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Erdalkalichromite durch Wasser nicht zersetzt werden. Das Sr-Salz kann man sogar mit Wasser längere Zeit kochen, ohne daß es Zersetzung erleidet (vgl. das so behandelte Präparat 5b); das Bariumsalz dagegen gibt bei intensivem Waschen mit heißem Wasser allmählich Bariumhydroxyd ab. Nr. 2b) verlor über H_2SO_4 bis zur Kopstanz noch 0,60 Mol H_2O , entsprechend dem anhaftenden Wasser. Selbst durch intensives Waschen kann, wie die Analysen zeigen, das anhaftende NaOH nicht ganz entfernt werden.

Konstitution der Chromite

In den früheren Abhandlungen dieser Reihe wurde gezeigt, daß die Zinkate, Cuprite usw. als Hydroxosalze formuliert werden müssen. Diese Auffassung erscheint daher auch für die dargestellten Chromite schon aus Analogiegründen berechtigt. Es wurde auch schon darauf verwiesen, daß Tetra- und Pentanatriumchromit als Hydroxosalze mit der bemerkenswerten Koordinationszahl 8 sehr einfach formuliert werden können, jedoch nur schwer als Salze der höchstens 3-basischen Säure CrO_3H_3 . Die Richtigkeit der komplexchemischen Auffassung wird endlich noch dadurch bewiesen, daß es gelang, Halogenhydroxochromite darzustellen; über diese sowie über den Verlauf der Entwässerung der Hydroxochromite wird in einer demnächst folgenden Abhandlung berichtet.

Die Bindung von NaOH an $Cr(OH)_3$ erfolgt also bei den scharf definierten und kristallisierten Chromiten durch Nebenvalenz. Faßt man die Adsorption nicht nur als rein physikalischen Vorgang, sondern als eine Art lockerer chemischer Bindung auf¹⁾, so ist ein fast kontinuierlicher Übergang von adsorptiver Bindung von NaOH an $Cr(OH)_3$ zur Nebenvalenzbindung durchaus denkbar. Man kann dann die erhaltenen Bodenkörper mit dem Verhältnis $Cr : Na > 1$ und < 3 als derartige Übergangsformen bezüglich der NaOH-Bindung auffassen. Damit findet auch die Frage, ob in diesem Intervall definiertes Mono- bzw. Dinatriumchromit als Bodenkörper vorliegt, ihre Erledigung.

¹⁾ Vgl. auch K. C. SEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 129.

Zusammenfassung

1. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Cr_2O_3 in Laugen ist verschieden, je nach deren Konzentration.

2. Durch Kristallisation aus Lösungen wurden folgende Hydroxochromite erhalten:

(I) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$; (II) $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Na}_4 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$;

(III) $[\text{Cr}(\text{OH})_8]\text{Na}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (IV) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2\text{Ba}_3$ bzw. Sr_3 ;

ferner Mischkristalle zwischen (II) und (III).

3. Die Alkalichromite sind in Wasser zunächst klar löslich, scheiden aber nach einiger Zeit $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus. Die Erdalkalisalze sind gegen Wasser beständig.

4. Die Gleichgewichtsverhältnisse im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ wurden untersucht.

5. Die Bindung von Alkalihydroxyd an $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kann durch Adsorption oder durch Nebenvalenz erfolgen. Zwischen beiden Bindungsarten besteht ein fast kontinuierlicher Übergang.

Halle a. S., *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1934.

